



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria de materials

INFLUÈNCIA DEL PH EN EL COMPORTAMENT A CORROSIÓ DEL METALL DUR



Memòria i Annexos

Autor:	Marc Serra Fanals
Director:	Gemma Fargas
Co-Director:	Yafeng Zheng
Convocatòria:	Juny 2018

Resum

Des del seu descobriment i fins avui, els metalls durs han jugat un paper important en la indústria gràcies a la seva bona combinació de propietats mecàniques com són una gran resistència al desgast, una bona duresa i una notable tenacitat de fractura, fent que s'utilitzin en indústries tan variades com la mecànica, la minera o l'alimentària. Aquestes propietats venen donades gràcies a la fase ceràmica i la fase metàl·lica (l·ligant) que presenta aquest material. Tot i això, la vida en servei d'aquest material està no només marcada per les seves propietats sinó també per la seva resistència a la corrosió davant el medi en el que treballa.

L'objectiu d'aquest Projecte de Final de Carrera és avaluar la influència de la microestructura en el dany induït per corrosió en diferents mostres de carburs cementats (WC-Co i WC-Co-Cr) així com caracteritzar el dany generat per la corrosió en diferents ambients amb diferents pH, els tipus d'òxids que es generen, algunes propietats mecàniques després de la corrosió i poder determinar quina de totes les composicions que s'han utilitzat en el treball presenta una millor resistència general cap a la corrosió.

Per generar aquest dany de corrosió, s'han submergit els diferents graus de metall dur utilitzats (6CoCrF, 10CoCrF, 6CoM i 6CoCrM) en diferents solucions (amb pH àcid, neutre o bàsic). La resistència a la corrosió s'ha avaluat mitjançant la determinació de la pèrdua de pes. La velocitat de corrosió s'ha determinat mitjançant assajos de polarització, la caracterització dels productes formats durant la corrosió per espectroscòpia de Raman i s'han caracteritzat totes les propietats mecàniques fonamentals abans de la corrosió. A més, s'han portat a terme alguns assajos després de la corrosió per tal d'avaluar els canvis de propietats mecàniques com ara nanoindentacions i assajos monotònics per veure la resistència a la fractura dels diferents graus de metall dur utilitzats en el projecte.

Els resultats ens indiquen que en medi àcid les velocitats de corrosió són més altes en comparació a la resta de medis estudiats. A diferència del que s'observa en medi bàsic, on les qualitats estudiades tenen un comportament similar, en medis àcids i neutres, les qualitats amb un menor percentatge de l·ligand, una microestructura de gra fi i la presència de crom en el l·ligand afavoreixen una millor resistència a la corrosió. L'efecte del dany introduït per corrosió sobre les propietats mecàniques s'evidencia mitjançant assaigs monotònics especialment en mostres que han estat submergides en medi àcid. Per altra banda, l'estudi realitzat ha posat de manifest que la tècnica de nanoindentació permet observar variacions en les propietats mecàniques de les mostres corroïdes en funció de la composició química de les mostres. Finalment, mitjançant espectroscòpia de Raman, s'ha pogut identificar òxids de diferent naturalesa i que aquests apareixen en diferent proporció en funció del pH del medi.

Resumen

Desde su descubrimiento y hasta hoy, los metales duros han jugado un papel importante en la industria gracias a su buena combinación de propiedades mecánicas como son una gran resistencia al desgaste, una buena dureza y una notable tenacidad de fractura, haciendo que se utilicen en industrias tan variadas como la mecánica, la minera o la alimentaria. Estas propiedades vienen dadas gracias a la fase cerámica y la fase metálica (ligante) que tiene este material. Sin embargo, la vida en servicio de este material está no sólo marcada por sus propiedades, sino también por su resistencia a la corrosión del medio en el que trabaja.

El objetivo de este Proyecto Fin de Carrera es evaluar la influencia de la microestructura en el daño inducido por corrosión en diferentes muestras de carburos cementados (WC-Co y WC-Co-Cr) así como caracterizar el daño generado por la corrosión en diferentes ambientes con diferentes pH, los tipos de óxidos que se generan, algunas propiedades mecánicas tras la corrosión y poder determinar cuál de todas las composiciones que se han utilizado en el trabajo presenta una mejor resistencia general hacia la corrosión.

Para generar este daño de corrosión, se han sumergido los diferentes grados de metal duro utilizados (6CoCrF, 10CoCrF, 6CoM y 6CoCrM) en diferentes soluciones (con pH ácido, neutro o básico). La resistencia a la corrosión se ha evaluado mediante la determinación de la pérdida de peso. La velocidad de corrosión se ha determinado mediante ensayos de polarización, la caracterización de los productos formados durante la corrosión por espectroscopia de Raman y se han caracterizado todas las propiedades mecánicas fundamentales antes de la corrosión. Además, se han llevado a cabo algunos ensayos tras la corrosión para evaluar los cambios de propiedades mecánicas tales como nanoindentaciones y ensayos monotónicos para ver la resistencia a la fractura de los diferentes grados de metal duro utilizados en el proyecto.

Los resultados nos indican que en medio ácido las velocidades de corrosión son más altas en comparación al resto de medios estudiados. A diferencia de lo que se observa en medio básico, donde las cualidades estudiadas tienen un comportamiento similar, en medios ácidos y neutros, las cualidades con un menor porcentaje de ligando, una microestructura de grano fino y la presencia de cromo en el ligando favorecen una mejor resistencia a la corrosión. El efecto del daño introducido por corrosión sobre las propiedades mecánicas se evidencia mediante ensayos monotónica especialmente en muestras que han sido sumergidas en medio ácido. Por otra parte, el estudio realizado ha puesto de manifiesto que la técnica de nanoindentación permite observar variaciones en las propiedades mecánicas de las muestras corroídas en función de la composición química de las muestras. Finalmente, mediante espectroscopia de Raman, se ha podido identificar óxidos de diferente naturaleza y que estos aparecen en diferente proporción en función del pH del medio.

Abstract

Since its discovery and until today, hard metals have played an important role in the industry thanks to their good combination of mechanical properties such as high resistance to wear, good hardness and remarkable fracture toughness, making them used in industries as varied as mechanical, mining and the alimentary one. These properties are given by the ceramic phase and the metallic phase (binder) of this material. However, the service life of this material is not only marked by its properties, but also by its resistance to corrosion of the medium in which it is used.

The objective of this Bachelor's Project is to evaluate the influence of microstructure on corrosion-induced damage in different samples of cemented carbides (WC-Co and WC-Co-Cr) as well as to characterize the damage generated by corrosion in different environments with different pH values, the types of oxides generated, some mechanical properties after corrosion and to determine which of the compositions used in the work presents the best general resistance to corrosion.

To generate this corrosion damage, the different grades of carbide used (6CoCrF, 10CoCrF, 6CoM and 6CoCrM) have been immersed in different solutions (with acid, neutral or basic pH). Corrosion resistance has been evaluated by determining weight loss. The corrosion rate has been determined by polarisation tests, the characterisation of the products formed during corrosion by Raman spectroscopy and all the fundamental mechanical properties before corrosion have been characterised. In addition, some post-corrosion tests have been carried out to evaluate changes in mechanical properties such as nanoindentations and monotonic tests to see the fracture resistance of the different grades of carbide used in the project.

The results indicate that in acidic media the corrosion rates are higher compared to the rest of the media studied. In contrast to what is observed in basic media, where the qualities studied have a similar behavior in acid and neutral media, the qualities with a lower percentage of binding, a fine-grained microstructure and the presence of chromium in the binder favour better resistance to corrosion. The effect of the damage introduced by corrosion on the mechanical properties is evidenced by monotonic tests especially on samples that have been immersed in an acidic medium. Furthermore, the study carried out has shown that the nanoindentation technique makes it possible to observe variations in the mechanical properties of corroded samples depending on the chemical composition of the samples. Finally, by means of Raman spectroscopy, it has been possible to identify oxides of different nature and that these appear in different proportions depending on the pH of the medium.



Agraïments

Primer de tot m'agradaria donar les gràcies a la meva tutora d'aquest projecte, Gemma Fargas, per confiar en mi i donar-me la oportunitat de realitzar aquest projecte en el Centre d'Integritat Estructural i Fiabilitat dels Materials (CIEFMA).

Vull donar les gràcies en especial a l'estudiant de doctorat Yafeng Zheng per tota l'ajuda i tots els consells que m'ha donat durant la realització del projecte. També vull agrair d'igual manera l'ajuda rebuda per altres estudiants de doctorat com Joaquim Minguella i Hossein Besharatloo, i per altres professors com Joan Josep Roa.

M'agradaria agrair també a la meva família tot el suport moral que m'han donat durant tot el projecte. Finalment vull agrair també als meus companys i amics de laboratori Laura, Núria, Victoria, Aina, Alicia, Martí, Dario i Eduard per tot el suport que m'han ofert fent que aquest projecte hagi sigut una experiència enriquidora no només a nivell acadèmic sinó també a nivell personal.



Glossari

W:	wolframi / tungstè
Ni:	níquel
Cr:	crom
Co:	cobalt
WC:	carbur de wolframi / tungstè
FCC:	<i>Face Centered Cubic</i> (empaquetament cúbic centrat en les cares)
HCP:	<i>Hexagonal Close Packed</i> (empaquetament hexagonal)
BCC:	<i>Body Close Packed</i> (empaquetament cúbic centrat al cos)
α :	fase ceràmica dels carburs cementats
β :	fase metàl·lica dels carburs cementats
γ :	fase de carburs diferents al de wolframi
η, χ, δ i κ :	fases nocives dels carburs cementats
d_{WC} :	mida mitjana de gra de carbur de wolframi
V_{Co} :	fracció volumètrica de la fase lligant
C_{WC} :	contigüïtat de la fase de carbur de wolframi
λ_{Co} :	camí lliure mig de cobalt
K_{IC} :	tenacitat de fractura
$2ac$:	mida del defecte crític
E° :	potencial de corrosió
SCE:	elèctrode calomelans saturat



Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	V
GLOSSARI	VII
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Objectius del treball	1
1.2. Abast del treball.....	2
2. MARC TEÒRIC	3
2.1. Carburs Cementats	3
2.1.1. Introducció	3
2.1.2. Microestructura	3
2.1.3. Paràmetres microestructurals.....	5
2.1.4. Propietats	6
2.1.5. Procés de producció	10
2.1.6. Aplicacions	11
2.2. Corrosió	12
2.2.1. Introducció	12
2.2.2. Corrosió dels constituents del metall dur (WC, Co)	13
2.2.3. Efecte de la corrosió en les propietats mecàniques.....	16
2.2.4. Millora i prevenció de la resistència a la corrosió	17
3. MÈTODE EXPERIMENTAL	20
3.1. Material	20
3.2. Preparació de mostres	21
3.3. Caracterització del material	24
3.3.1. Microestructura	24
3.3.2. Densitat	26
3.3.3. Microduresa	26
3.3.4. Tenacitat de fractura	28
3.3.5. Resistència a flexió	29

3.4.	Assajos de corrosió	30
3.4.1.	Assajos d'immersió	30
3.4.2.	Polarització (Assaig electroquímic)	32
3.5.	Caracterització de les mostres corroïdes	34
3.5.1.	Avaluació del dany introduït per corrosió	34
3.5.2.	Propietats micromecàniques: nanoindentacions	35
3.5.3.	Caracterització química dels òxids	37
4.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	38
4.1.	Assajos de corrosió	38
4.1.1.	Assajos per immersió	38
4.1.2.	Assajos electrolítics	43
4.2.	Caracterització i propietats mecàniques	44
4.2.1.	Caracterització de les mostres abans de la corrosió	44
4.2.2.	Propietats finals després de la corrosió	48
5.	CONCLUSIONS	55
6.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	57
7.	PRESSUPOST I/O ANÀLISI ECONÒMICA	58
7.1.	Cost del material i reactius	58
7.2.	Cost de la maquinaria	59
7.3.	Cost del personal involucrat	59
7.4.	Cost total	60
BIBLIOGRAFIA		61
ANNEX I		65

1. Introducció

Des de l'aparició del metall dur, la seva utilització s'ha incrementant de forma exponencial en l'àmbit de la indústria i sobretot en la mineria. En gran part es gràcies a l'excel·lent combinació de propietats que presenta les quals, són preuades en moltes de les aplicacions dels sectors esmentats. Aquestes propietats es poden veure minvades per diversos fenòmens, entre ells, un dels més importants és la corrosió.

1.1. Objectius del treball

El principal objectiu d'aquest Projecte de Final de Carrera és avaluar l'efecte de la corrosió en diverses mostres de metall dur (carburs cementats del tipus WC-Co) i veure la repercussió que té aquesta en la microestructura i com a conseqüència en les seves propietats mecàniques. Amb aquest propòsit, s'han definit els següents objectius específics:

- Caracteritzar inicialment les mostres de metall dur.
- Desenvolupar una metodologia per induir la corrosió en les diferents mostres de forma controlada i poder avaluar-ne les diferents conseqüències.
- Avaluar la influència de la microestructura en la resistència a la corrosió dels carburs cementats (metall dur) a partir de l'anàlisi de la pèrdua de pes i de la velocitat de corrosió mitjançant assajos d'immersió.
- Avaluar l'efecte del dany induït per corrosió en la degradació de les propietats mecàniques dels carburs cementats (Test monotònic).
- Caracteritzar els possibles productes resultants de la corrosió.
- Caracteritzar i analitzar el dany induït per corrosió, així com el seu possible efecte com a origen de la fractura dels carburs cementats i veure el nivell d'afectació superficial de les mostres.

1.2. Abast del treball

Tal i com s'ha comentat anteriorment, el principal objectiu d'aquest projecte és avaluar l'efecte de la corrosió en diverses mostres de metall dur i veure els seus efectes tan a nivell de propietats mecàniques i saber els danys que se'ls hi originen de diferents medis corrosius .

En aquest treball s'analitzaran diverses mostres de diferents graus de metalls durs en diferents medis corrosius (diferents solucions amb diferents pH).

El projecte deixa la porta oberta també a futurs estudis que es podrien realitzar variant les condicions dels medis corrosius o utilitzant altres tipus de carburs cementats, així com realitzar diferents assajos (més complets) per acabar d'obtenir una caracterització més exhaustiva de la corrosió i els seus efectes.

2. Marc teòric

2.1. Carburs Cementats

2.1.1. Introducció

Els carburs cementats, també coneguts com a metall dur, formen part de la família dels materials compostos. Estan formants per una part ceràmica (WC, TiC, TaC o mescles d'aquests) dins d'una matriu de lligant metàl·lic (normalment Co, Ni, Fe o aliatges d'aquests). És un material molt interessant ja que la part ceràmica aporta al compost duresa i rigidesa mentre que la matriu metàl·lica hi aporta tenacitat [1]. Per la majoria d'aplicacions industrials, els carburs cementats estan constituïts per carbur de wolframi i cobalt (WC-Co) on el contingut de cobalt oscil·la entre un 3 i 25% en pes [2].

2.1.2. Microestructura

El metall dur està compost per diverses fases:

- La fase ceràmica α (formada per WC)
- La fase metàl·lica β (formada per Co, Ni, Fe)
- La fase γ (carburs diferents al WC)
- Les fases η , χ , δ i κ (compostos nocius)

Cadascuna d'aquestes fases té el que s'anomena una estructura cristal·lina. L'estructura cristal·lina és la forma sòlida que tenen els àtoms d'empaquetar-se. Ho fan de manera ordenada i repetida en l'espai. El grup més petit de partícules agrupades de material (formant aquest patró repetitiu) s'anomena cel·la unitària. Aquesta, defineix la simetria i l'estructura de tota la fase. Les principals cel·les unitàries (veure **Figura 1**) són la BCC (*Body Centered Cubic*), la FCC (*Face Centered Cubic*) i la HCP (*Hexagonal Close Packed*).

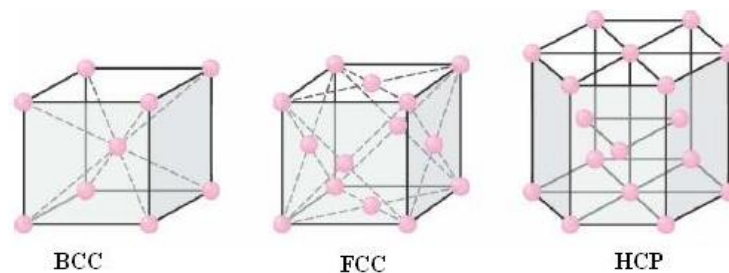


Figura 1: Representació esquemàtica de les principals cel·les unitàries [3].

La fase α és la fase ceràmica formada principalment per carbur de wolframi (WC). L'estructura cristal·lina de la fase és HCP. Aquesta, presenta un alt punt de fusió de 2800°C i una gran estabilitat química. És la fase que aporta la duresa i la rigidesa del compost. És la fase majoritària i representa normalment entre el 70 i el 95% del pes total del material. La mida mitjana del gra d'aquesta fase (d_{wc}) va desde 0,1 a 10µm (veure **Figura 2**) [4].

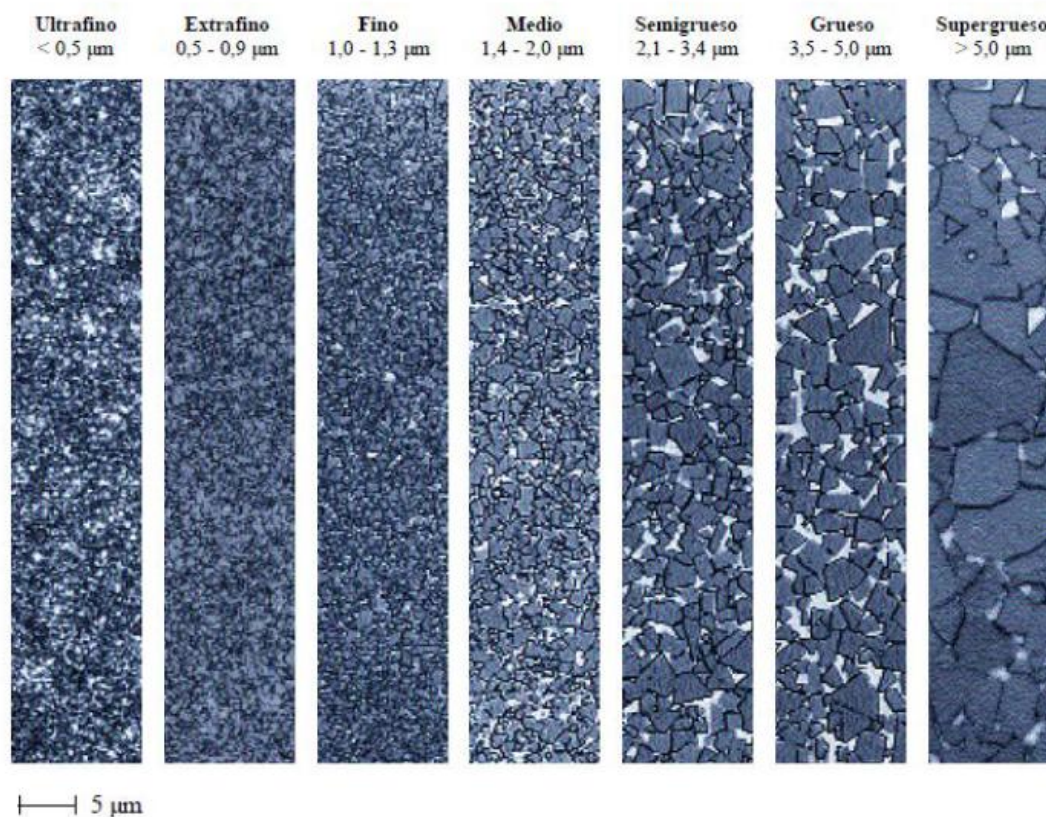


Figura 2: Diferents mides de gra de WC segons Sandvik Hard Materials [4].

La fase β és la fase metàl·lica. Aquesta fase actua com a lligant, proporcionant tenacitat al material compost. Actualment també s'utilitzen altres metalls (com ara aliatges de Ni i Fe) o combinacions d'ells com a lligants per tal de millorar certes propietats específiques com ara augmentar la resistència a la corrosió així com la resistència a altes temperatures.

El cobalt presenta dues formes al·lotròpiques: per sobre de 400°C trobem α -Co estable (amb una estructura FCC) i per sota d'aquesta temperatura trobem ϵ -Co estable (amb una estructura HCP). El cobalt en aquesta estructura (HCP) fragilitza el material, per tant es una forma no desitjada. Per tal d'aconseguir la fase FCC estable a temperatura ambient, es dissol en forma de solució sòlida wolframi i carboni dins del cobalt. A causa d'això la composició d'aquesta fase no es estequiomètrica. A major contingut de carboni, menor contingut de wolframi en solució sòlida i viceversa [4].

La fase γ esta formada per carburs cementats diferents al carbur de tungstè. Aquets carburs s'incorporen al compost per tal de que, quan treballin a altes temperatures, impedeixin que el gra creixi i es perdin les propietats mecàniques. Aquest carburs, a part de aportar estabilitat tèrmica, milloren la resistència a la oxidació. Alguns d'aquets carburs poden ser de titani (TiC), de tàntal (TaC), el de niobi (NbC) o el de vanadi (VC).

Les fases η , χ , δ i κ són fases considerades nocives presents tant en la fase metàl·lica com en la fase ceràmica. Aquestes fases es formen quan no es controla bé la quantitat de carboni present durant el sinteritzat de la mostra.

2.1.3. Paràmetres microestructurals

La microestructura dels carburs cementats principalment ve donada per quatre paràmetres:

- La mida mitjana del gra del carbur (d_{wc}): tal i com s'ha citat en l'apartat anterior, es un paràmetre important a l'hora de classificar la microestructura. A part, com més petit és el gra del carbur més duresa tindrà el material però alhora menor tenacitat.
- La fracció en volum de la fase metàl·lica (l·ligant) associada (V_{Co}): quan augmentem el percentatge de fase l·ligant metàl·lica, el material guanya tenacitat però perd duresa. La fracció en volum del l·ligant (normalment cobalt) ve donada per la següent equació (**Equació 1**):

$$V_{Co} = \frac{1 + \frac{1 - V_{Co}^{wt}}{V_{Co}^{wt} \rho_{WC}} (\rho_{WC} - \rho_c)}{1 + \frac{1 - V_{Co}^{wt}}{V_{Co}^{wt}}} \quad (1)$$

on V_{Co} és el contingut de cobalt en volum, V_{wtCo} és el contingut en pes de cobalt, ρ_{WC} és la densitat del carbur de wolframí ($15,7\text{g/cm}^3$) i ρ_c és la densitat experimental del material compost.

- La contigüïtat (C_{wc}): en els carburs cementats és la fracció d'àrea específica superficial de WC compartida entre si per la mateixa fase. En altres paraules aquest paràmetre fa referència al grau de contacte entre els grans de WC. La seva expressió ve donada per la següent equació (**Equació 2**) [5]:

$$C_{wc} = \frac{2 \cdot N_{wc/wc}}{2 \cdot N_{wc/wc} + N_{wc/co}} \quad (2)$$

on $N_{WC/WC}$ i $N_{WC/Co}$ representen el número d'intercares WC/WC i WC/Co interceptades per unitat de longitud de línia sobre una micrografia. És a dir, és la probabilitat de trobar cadenes llargues de partícules connectades. Una fase completament continua té un factor de contigüïtat màxim ($C_{WC}=1$), mentre que un carbur cementat amb grans completament aïllats entre ells i sense cap punt de contacte tindria una contigüïtat igual a zero.

- El camí lliure mig del lligant, en aquest cas cobalt (λ_{Co}): és la relació entre la mida de les fases. Si les dues fases (ligant metàl·lic i carbur cementat) estan repartides uniformement, el camí mig el podem calcular amb la següent equació (**Equació 3**):

$$\frac{\lambda_{Co}}{V_{Co}} = \frac{d_{WC}}{V_{WC}} \quad (3)$$

on λ_{Co} és el camí lliure mig de cobalt, d_{WC} és la grandària mitjana de gra de WC i V_{Co} i V_{WC} són les fraccions en volum de Co i WC respectivament.

En el cas de que les dues fases no estiguin repartides uniformement perquè una fase sigui predominant a una altre, el camí mig lliure del lligant el podem calcular amb la següent equació (**Equació 4**):

$$\lambda = d_{Co} = \frac{1}{1-C} \cdot \frac{V_{Co}}{V_{WC}} \cdot d_{WC} \quad (4)$$

Generalment en funció de les propietats finals desitjades es controlen aquets valors per obtenir aquestes especificacions. Tot això depèn de l'aplicació final de la peça o de si es vol un material més dur o més tenaç, ja que totes aquestes propietats venen lligades al paràmetres comentats anteriorment.

2.1.4. Propietats

Tal i com s'ha comentat anteriorment, els carburs cementats tenen una gran combinació de duresa, resistència al desgast amb una bona tenacitat.

- Pel que fa la densitat varia força en metalls durs (**Figura 3**). Això es degut a que els seus principals constituents tenen densitats força diferents ($WC=15,7g/cm^3$, $Co=8,9g/cm^3$, $TaC=13,2g/cm^3$, $TiC=4,9g/cm^3$, entre d'altres).

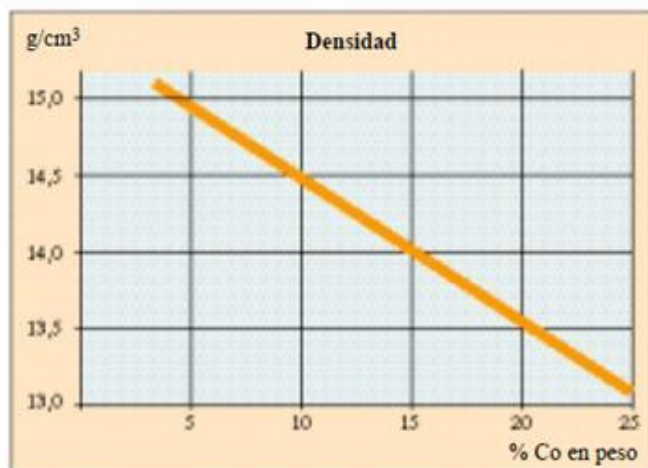


Figura 3: Densitat en funció del %Co (en pes) pel WC-Co [4].

- La duresa es la resistència que presenta el material en ser ratllat o penetrat. També suposa la resistència del material a ser desgastat o a la abrasió. La composició del metall dur així com el contingut de cobalt o la mida del gra de WC. Tal i com es pot observar en la següent figura (**Figura 4**), per mateixos continguts de cobalt la duresa augmenta a mida que disminueix la mida de gra de WC.

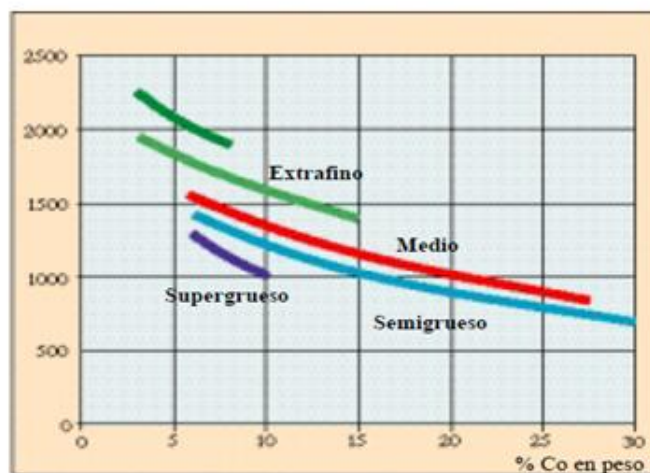


Figura 4: Duresa en funció de la mida de gra de WC i del %Co en pes [4].

- Pel que fa la resistència al desgast, aquesta es una de les propietats més destacades dels metalls durs. Aquest desgast es caracteritza per ser un procés superficial d'interacció entre dues superfícies al fer-les lliscar una en contra l'altre. Hi contribueixen fenòmens com ara la fricció (es desprèn material a càrregues baixes) i l'abrasió (es desprèn més material a

càrregues més altes). També es important anomenar que fenòmens externs (de l'entorn) que puguin produir canvis en la superfície i afavorir la pèrdua de material i empitjorar la resistència al desgast com ara la corrosió o la oxidació. Tal i com es pot observar en la següent figura (**Figura 5**), la resistència al desgast està marcada pel %Co en pes i per la mida de gra de WC.

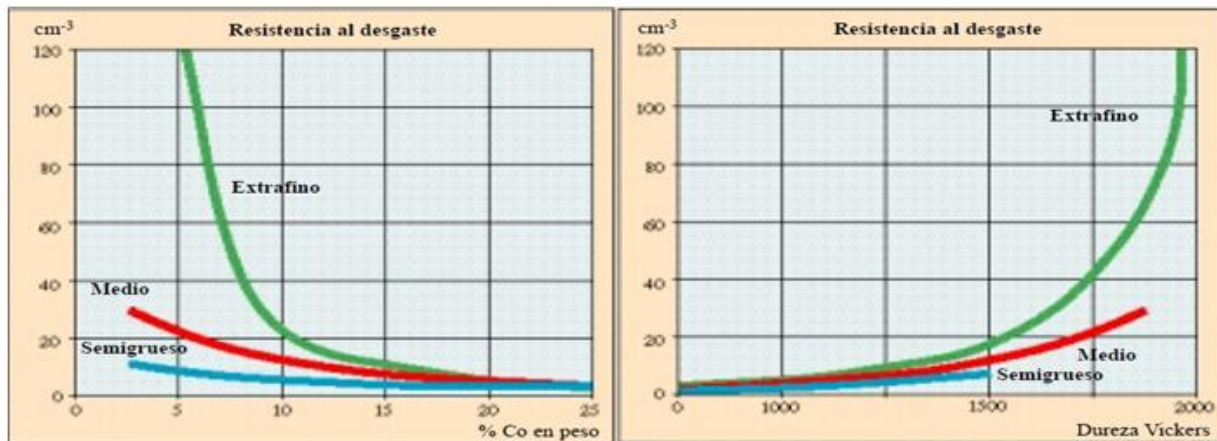


Figura 5: A la dreta, la resistència al desgast en funció de la duresa, on s'aprecia que a major duresa, major resistència al desgast. A l'esquerra, la resistència al desgast en funció del %Co en pes on, a més %Co en pes, menor resistència al desgast. En general, a menor mida de gra, major resistència al desgast [4].

- La tenacitat es la propietat que fa referència a la quantitat d'energia que pot arribar a absorbir un material abans de trencar-se. El metall dur és un material fràgil ja que, al tenir una gran quantitat de fase ceràmica, no es produeix gairebé deformació plàstica abans de la seva fractura. El fet de presentar fractura fràgil ens dona a pensar que el material trenca a partir de defectes ja existents en el material (durant el procés de producció per exemple).

L'inici de la propagació inestable de fissures en materials sotmesos a càrregues estàtiques es caracteritza pel factor d'intensitat de tensions crític (K_{IC}) que depèn de la microestructura del material, la velocitat de deformació i l'estat de tensions (tensió o deformació plana). El valor crític del factor d'intensitat de tensions sota condicions de deformació plana i mode I de la sol·licitació es denomina tenacitat de fractura (K_{IC}) i és una propietat intrínseca del material que es determina a partir de l'equació (**Equació 5**):

$$K_{IC} = Y\sigma_r\sqrt{\pi a_c} \quad [MPa\sqrt{m}] \quad (5)$$

on σ_r és la resistència a ruptura, a_c és la longitud del defecte crític que indueix a la fractura i Y és el factor geomètric comentat anteriorment [6]. Comparat amb altres materials metàl·lics, el metall dur es troba a la part inferior de l'escala de tenacitat, aproximadament al mateix nivell que l'acer temperat [4].

Tal i com es pot observar en la següent figura (**Figura 6**), la tenacitat de fractura dels metalls durs augmenta al augmentar el contingut d'aglutinant, i al augmentar la mida de gra de WC.

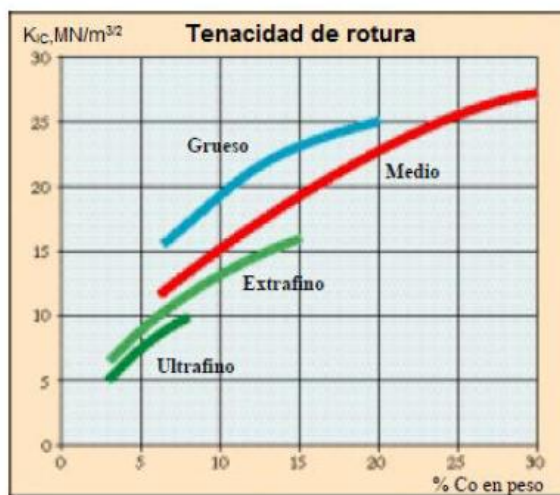


Figura 6: Tenacitat de fractura en funció en funció del %Co en pes per diferents mides de gra de WC [4].

- En quan a la resistència a la compressió es una de les propietats on més destaca. Tal i com s'observa en la següent figura (**Figura 7**), aquesta depèn generalment de paràmetres com ara la mida de gra de WC o el contingut de lligant. En aquest cas depèn també de la temperatura, de forma que a major temperatura, menor resistència a compressió.

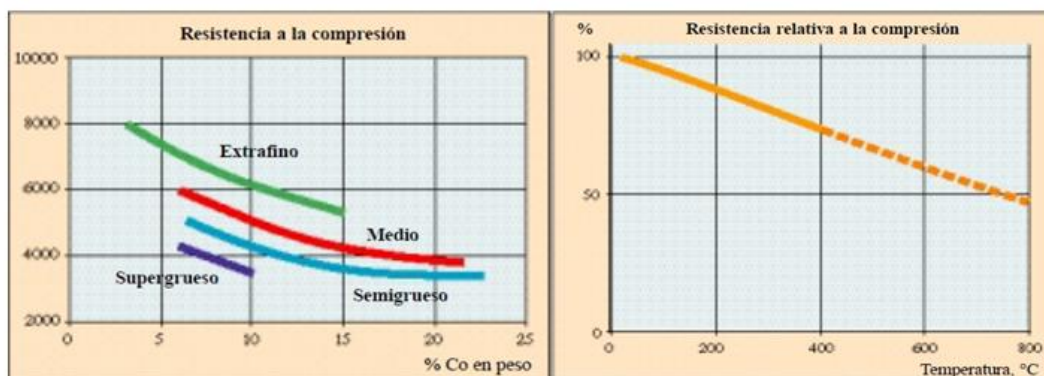


Figura 7: A la dreta, resistència a la compressió en funció de la temperatura. A l'esquerra, resistència a la compressió en funció del %Co en pes i de la mida de gra de WC [4].

2.1.5. Procés de producció

Els carburs cementats es conformen a partir d'una fase ceràmica (WC) i una fase metàl·lica (lligant de Co). Abans de fer la mescla d'aquests dos components, parlarem breument de com obtenir-los.

Com es mostra en la **figura 8**, el procés d'obtenció del WC consta dels següents passos:

- Primerament es processa un mineral ric en tungstè. Els més utilitzats són la Scheelita (CaWO_4) i la Wolframita ($(\text{Fe}_5\text{Mn})\text{WO}_4$). Aquests es continuen processant amb més etapes fins a obtenir amoni de paratungsté (APT).
- Un cop obtingut el APT, aquest s'escalfa fins a uns 600°C per tal de descomposar-lo per calcinació i així s'obté òxid de tungstè WO_3 .
- A continuació, s'escalfa aquest òxid de tungstè a una temperatura d'entre 700 i 1000°C en una atmosfera rica en hidrogen. Amb aquest pas s'obté pols metàl·lica de tungstè.
- Finalment s'escalfa aquesta pols de tungstè a una temperatura d'entre 1400 i 1600°C juntament amb carbó en una atmosfera rica en hidrogen per així obtenir el carbur de tungstè [7].

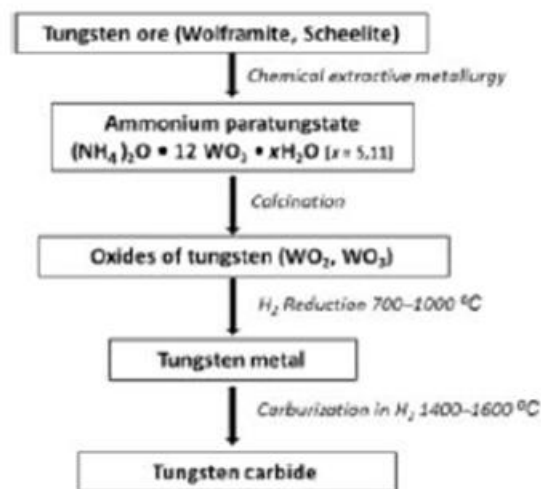


Figura 8: Esquema dels passos per obtenir WC [9.]

Per altra banda, el cobalt s'obté mitjançant el mètode de Polyol Cobalt. Aquest mètode es basa en reduir el hidròxid de cobalt amb una mescla de etilenglicol i dietilenglicol [7].

Tal i com es mostra en la **figura 9**, un cop tenim els dos components, es barregen en humit en un molí de boles per moldre i afinar molt més la mida de partícula i per homogeneïtzar la mescla. Abans de compactar aquesta mescla, es seca en una atmosfera controlada per preveure fenòmens com la

oxidació. Alhora de compactar es poden realitzar diferents tècniques segons la funció final de la peça. Algunes d'aquestes són la premsa en fred, la premsa isostàtica o el premsat en calent. Amb això s'obté el que s'anomena la peça en verd. La peça s'ha de sinteritzar. Aquest procés es dur a terme a una temperatura d'entre 1370°C i 1425°C. Durant la sinterització, les altres temperatures fan que el cobalt es vagi dissolent fent que el seu punt de fusió disminueixi i per tant, fent alhora, que el cobalt es vagi fonent. Un cop s'ha fos, es refreda tot el conjunt i llavors es quan el carbur dissolt es precipita i es diposita formant l'estructura final del metall dur.

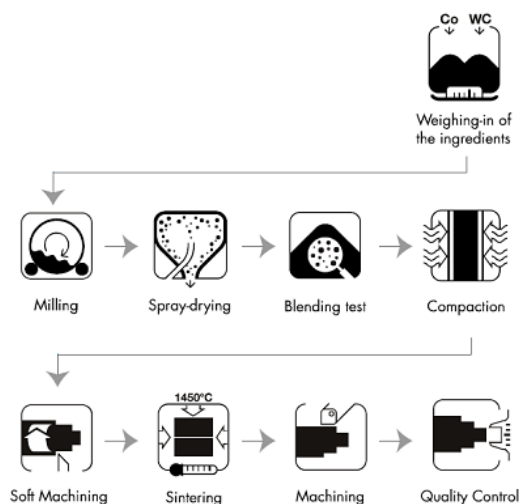


Figura 9: Esquema de processat del metall dur des de la mescla de pols de WC i de Co fins el sinteritzat final [8].

2.1.6. Aplicacions

Tal i com s'ha comentat en tots els apartats anteriors, el metall dur destaca per la seva duresa, rigidesa, resistència al desgast (aportada per la part ceràmica) i una bona tenacitat de fractura (aportada pel lligant metàl·lic). Gràcies a aquesta combinació de propietats, el fan un material clau en la confecció d'eines que durant la seva vida en servei estan sotmeses a sol·licitacions complexes (molt desgast, contacte mecànic, condicions extremes, etc.). Com podem observar en la **figura 10**, trobem diferents aplicacions d'eines amb metall dur en funció de diverses les especificacions i propietats mecàniques que s'acaben de comentar.

Dins d'aquest gran grup, el metall dur s'utilitza tant en la elaboració d'eines de conformat de metalls com en eines de mecanitzat. El seu ús es força representatiu també en l'àmbit de la indústria de la minera. En aquest sector en particular s'utilitza en eines de perforació, d'extracció de minerals.

Tot i el que el cost inicial del metall dur és elevat, per totes aquestes aplicacions on les especificacions en servei són tan concretes i on es busca un material amb una llarga vida de servei, el metall dur és la millor opció [10].

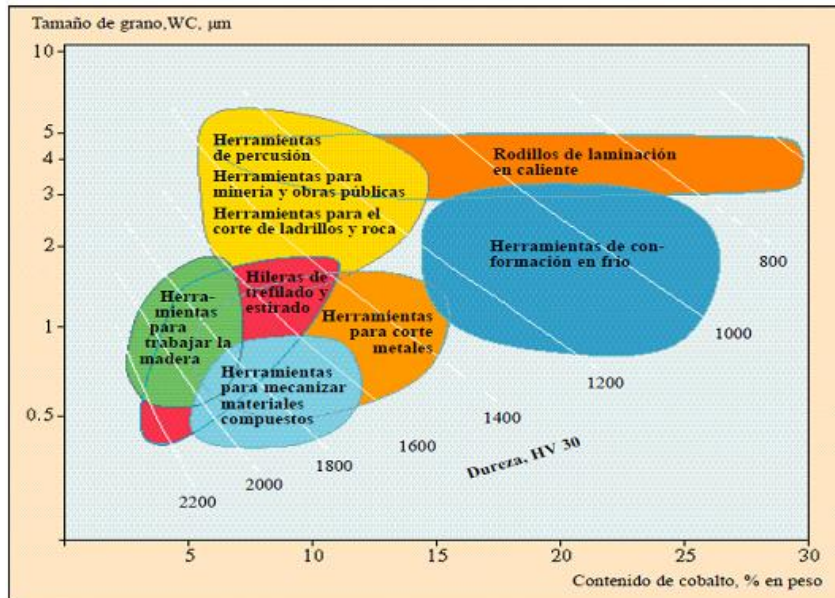


Figura 10: Aspectes microestructurals relacionats amb les diferents finalitats de cada aplicació [4].

2.2. Corrosió

2.2.1. Introducció

La corrosió és un dels principals problemes del metall dur ja que és el principal degradant de les peces quan estan en servei. Tal i com s'ha comentat anteriorment, hi ha una gran varietat d'indústries que utilitzen metall dur (sobretot en forma d'eines) en un gran nombre d'aplicacions industrials que exigeixen un molt bon rendiment sota dures condicions de treball. Aquestes condicions van des de exposicions a medis químicament agressius (medis amb ambients corrosius), fins a medis amb productes químics o petroquímics, lubricants, aigües marines i de mines entre d'altres [10,11].

Per tant, millorar la resistència a la corrosió en els metalls durs és una cosa de vital importància per garantir que les peces aguantin tota la vida en servei i així evitar una fallada prematura d'aquestes (suposant retards en producció així com uns costos afegits al haver de substituir aquesta eina).

Els diferents mecanismes que expliquen la corrosió en els carburs cementats són complexos, ja que aquests depenen de molts factors com ara la microestructura, la composició del lligant, el medi on es trobi, la concentració d'ions etc.

Generalment, la corrosió dels carburs cementats desemboca a una desaparició de la fase lligant de la superfície, i com a conseqüència, la microestructura restant és un esquelet de carburs en la regió superficial. L'adhesió entre aquets carburs és baixa (al haver desaparegut la fase lligant que els unia per aquests fenòmens de corrosió) fet que debilita la estructura i provoca que augmenti el deteriorament ja que presenten menors resistències al desgast i a la corrosió. Amb carburs cementats on el nivell de lligant és baix, aquest esquelet de carburs està més desenvolupat i més lligat entre ell, així que es desgasta menys contra fenòmens de corrosió. Tot i això, aquest lleu augment de resistència no és suficient per millorar la vida en servei del material [4].

Normalment, pel que fa al lligant metàl·lic, el més utilitzat és el Co tot i que actualment també se n'utilitzen altres com ara el Ni o fins i tot una combinació d'ambdós (Co-Ni) encara que disminueixin lleugerament les propietats mecàniques en certes aplicacions on la corrosió és molt severa i on les peces estan sotmeses a altes temperatures [13]. Per altra banda, el níquel s'utilitza més per carburs de titani (TiC).

Per tant, per aconseguir la resistència a la corrosió òptima per cada aplicació és fonamental controlar aquesta fase lligant. Tal i com s'ha comentat anteriorment, amb percentatges petits de lligant millorem la resistència a corrosió i desgast, per tant la indústria actual es centra en compostos amb poc contingut d'aquest. Els percentatges varien des de un 1% fins aproximadament un 10% (amb alguna excepció de fins un 15% de lligant) [14]. Finalment cal comentar que altres factors (apart de la pròpia microestructura del material) com ara el pH o la concentració d'ions presents al medi afecten considerablement a la resistència a la corrosió del metall dur.

2.2.2. Corrosió dels constituents del metall dur (WC, Co)

El metall dur està format per una fase ceràmica (principalment WC) i un lligant metàl·lic (Co com el més utilitzat). Al ser un material compost, la corrosió actuarà i atacarà a cadascuna de les fases selectivament en funció del pH de la solució.

Per solucions amb pH àcids i neutres, el procés de corrosió dels carburs cementats recau en el lligant. Aquest procés consisteix en un parell galvànic on, aquest lligant, és atacat selectivament i pren el paper d'ànode, mentre que les partícules de WC de la fase ceràmica actuen com a càtode. Com que aquesta fase ceràmica ocupa la major part de la superfície, en aquestes solucions la corrosió encara està més accentuada en els punts de lligant.

Per altra banda, en solucions bàsiques, succeeix l'oposat. En aquest cas, la fase ceràmica es dissol i la fase lligant es passiva. Per tant, es molt important conèixer la resposta a la corrosió de cadascun dels components del carbur cementat per entre la resposta global d'aquest.

El principal estat d'oxidació del cobalt és el Co^{2+} . També existeix el Co^{3+} , però no és tan comú. Les reaccions d'oxidació que tenen lloc en el cobalt són les que es poden observar en les següents equacions (**Equació 6 i equació 7**) on el potencial (E°) està en referència amb l'elèctrode de calomelans saturat (SCE) [15]:



Per entendre representativament la corrosió s'utilitzen els diagrames de Pourbaix. Aquests diagrames són una representació gràfica del potencial de corrosió (ordenades) en funció del pH (abscisses) sota unes condicions normalment estàndards (aigua a 25°C). Aquests diagrames tenen en compte equilibris químics i electroquímics. En aquests diagrames també apareixen tots els compostos relacionats en aquests equilibris, com ara òxids i hidròxids entre d'altres. Es construeixen mitjançant càlculs basats en la equació de Nernst i en les constants d'equilibri dels diferents compostos. Aquestes representacions gràfiques són molt útils particularment en l'àmbit de l'estudi de la corrosió ja que permeten veure i predir zones de corrosió i immunitat [16,17].

En la següent figura (**Figura 11**) s'observa el diagrama de Pourbaix del cobalt. Tal i com es pot observar, el cobalt es corroeix activament en medis àcids i forma òxids per sobre de pH 7 en ambients oxigenats.

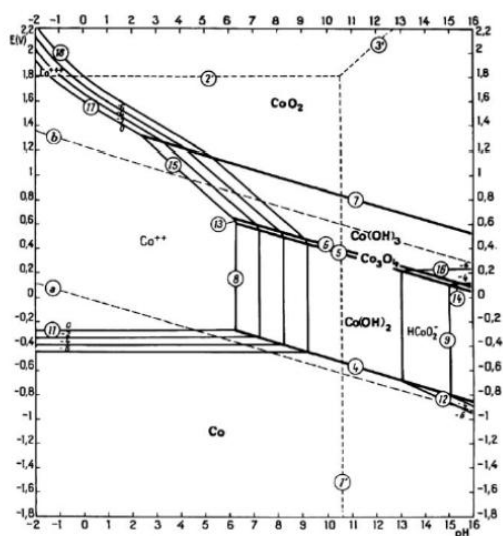
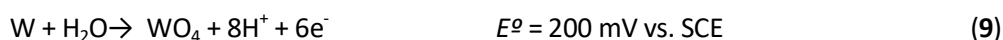


Figura 11: Diagrama de Pourbaix pel sistema cobalt-aigua a 25°C [18].

Per altra banda, el carbur de tungstè és conegut per ser un element molt resistent a la corrosió per la posició noble que ocupa en la sèrie electroquímica. Tot i això, la corrosió en aquest element ha estat estudiada per Voorhies [19] mitjançant una solució 2M de H_2SO_4 i per Ghandehari [20] mitjançant una solució 1,2M d' H_3PO_4 . Segons Voorhies [19] el carbur de tungstè s'oxida seguint la següent equació (**Equació 8**) mentre que per Ghandehari [20] el tungstè s'oxida seguint la següent equació (**Equació 9**):



Si ens centrem en l'estudi de Voorhies [19], aquest diu que la presència de carboni al compost (WC) afecta significativament al comportament davant la corrosió, fent que se'n redueixi la velocitat si es compara simplement amb el tungstè. Com es pot observar en la següent figura (**Figura 12**), el tungstè és estable en solucions àcides en forma de WO_3 però es dissol com WO_4^{2-} en solucions neutres.

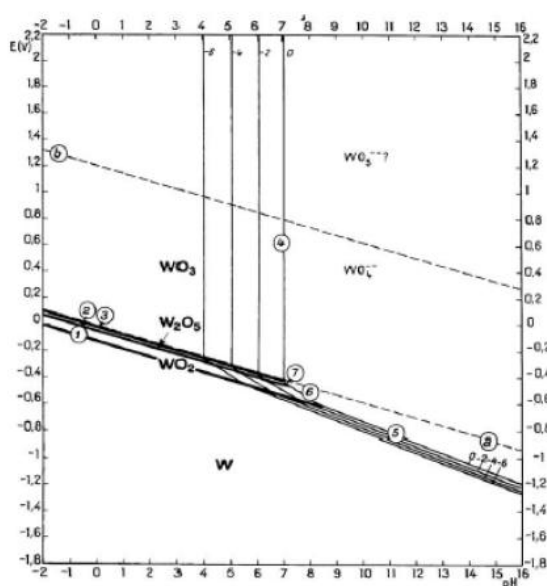


Figura 11: Diagrama de Pourbaix pel sistema tungstè-aigua a 25°C [18].

Per tant, els carburs cementats (WC-Co) es poden considerar com un parell galvànic en el que la resistència a la corrosió tal i com hem vist anteriorment ve molt marcada per la fase lligant. Aquest procés de corrosió sobretot el trobem en solucions àcides on, el carbur de tungstè, actua com a element noble i es sobre el lligant on recau la reacció d'oxidació.

Alguns autors com Sutthiruangwong i Mori [19] van estudiar la corrosió dels carburs cementats des de diferents perspectives. Una d'elles, mitjançant l'electroquímica en dos àcids diferents (HCl i H₂SO₄) en condicions diferents (dissolució airejada i desairejada) per a cadascun dels reactius. I una segona perspectiva on utilitzaven l'assaig per immersió per a avaluar la pèrdua de pes en dues situacions: solució agitada i solució no agitada. Van concloure que l'oxigen dissolt té una petita influència en el comportament anòdic del WC-Co, que l'àcid clorhídric és molt més agressiu que el sulfúric i que a menor contingut de cobalt com a lligant, millor resistència a la corrosió en general.

Cal dir però, que hi ha forces discrepàncies entre autors sobre els factors (microestructurals i de composició) que afecten el comportament a corrosió dels carburs cementats. Alguns d'ells [22,23] coincideixen en que la mida de gra del carbur de tungstè no afecta significativament a la velocitat de corrosió, mentre que altres autors [24] afirmen que la velocitat de corrosió augmenta a mida que augmenta la mida de gra.

Pel que fa al lligant, la influència del seu contingut també genera discrepàncies entre autors. Alguns d'ells [22] presenten resultats en els que s'observa un increment de la densitat de corrent amb un augment de la fase lligant mentre que alguns altres estudis realitzats per diferents autors [25] reflexen que la corrosió no depèn de la proporció de lligant present.

2.2.3. Efecte de la corrosió en les propietats mecàniques

Tal i com s'ha comentat en apartats anteriors el medi més crític pel metall dur és el medi àcid. En aquest, s'ha observat que la corrosió influeix negativament en les propietats mecàniques dels carburs cementats ja que el lligant es va dissolent, de manera que l'esquelet de WC restant no resisteix tant bé les forces mecàniques de fricció o desgast provocant que aquets grans pugui ser fàcilment eliminats [26]. Per això, la seva resistència al desgast es veu afectada disminuint a mida que augmenta el temps d'exposició del carbur cementat en medis corrosius. Per altra banda, les picadures o zones corroïdes poden actuar com a defectes crítics o com a concentradors de tensions i disminuir també la resistència a fractura del material. La resistència a fatiga també disminuirà en un ambient corrosiu [27].

Pugsley i Korn [28] van estudiar la influència de la corrosió en les propietats mecàniques d'eines de tall per a fusta. Van utilitzar àcid tànnic per provocar la corrosió i van avaluar les propietats mecàniques mitjançant dos assajos: aplicant una càrrega incrementada monotònicament i, per l'altra, mitjançant una càrrega estàtica simultània a l'atac de la mostra. Van determinar que l'exposició a medis corrosius condueix a la formació de defectes superficials que actuen com a concentradors de tensions i també van relacionar la formació de picadures a la superfície del material

amb la pèrdua de resistència mecànica. Així doncs, exposar un carbur cementat a un ambient corrosiu fa que es generin defectes a la superfície que actuen com a concentradors de tensions i condueixen a una reducció de la resistència a ruptura del material.

2.2.4. Millora i prevenció de la resistència a la corrosió

En el cas dels carburs cementats, podem prevenir la corrosió de dos maneres diferents: actuant sobre la fase metàl·lica (l·ligant) o sobre la fase ceràmica.

La corrosió del metall dur, tal i com s'ha comentat anteriorment, depèn majoritàriament de la fase l·ligant. Per tant, una possible modificació química d'aquesta fase podria resultar en una millora de la seva resistència a la corrosió. Com es pot observar en la següent figura (**Figura 12**), una adició de Ni, Cr, Mo o barreges d'aquestes com ara Ni-Cr o Ni-Cr-Mo resulten en un augment significatiu de la resistència a la corrosió en diferents tipus de solucions (amb diferents valors de pH) [4].

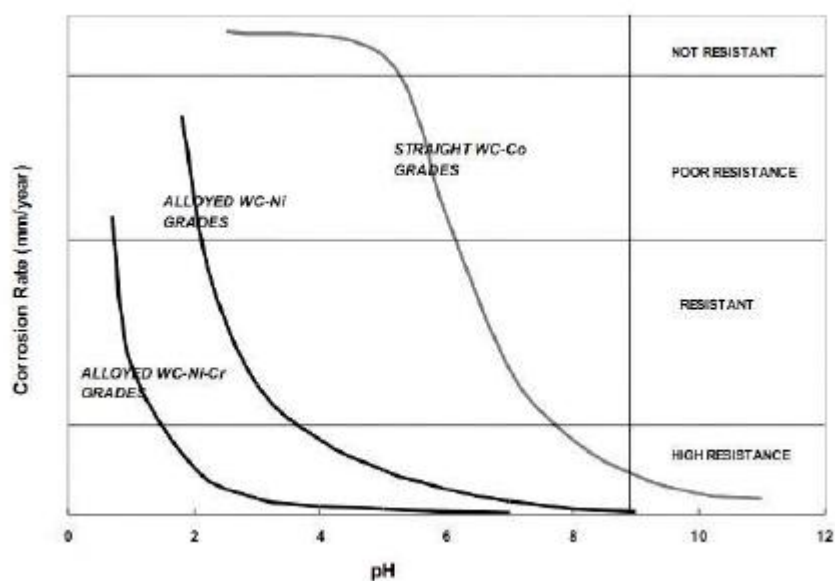


Figura 12: Velocitat de corrosió de WC-Co aliats amb diferents composicions de l·ligants [4].

Cal destacar que, amb aquestes modificacions químiques realitzades a la fase del l·ligant, les propietats mecàniques del material també se'n veuen afectades. Les adicions de Ni, per exemple, disminueixen la resistència com la duresa i adicions de Cr, per exemple, redueixen la conductivitat tèrmica i la resistència a fatiga tèrmica [4].

També es pot actuar sobre els carburs per intentar reduir l'efecte de la corrosió sobre el metall dur. En aquest cas, es poden afegir partícules de Cr_3C_2 que actuen com a inhibidor del creixement de gra

millorant així les propietats mecàniques ja que aquest es dissol en el sinteritzat produint una aleació de Co-Cr en el lligant en solucions àcides. Com a altres opcions, existeix la possibilitat d'afegir altes quantitats de partícules ceràmiques. Tal i com es pot veure a continuació en la següent figura (**Figura 13**), en uns assajos de laboratori produïts per l'empresa *Sandvik*, l'adició de TiC (4%) o TaC (8%) milloren la resistència a la corrosió del carbur cementat [4].

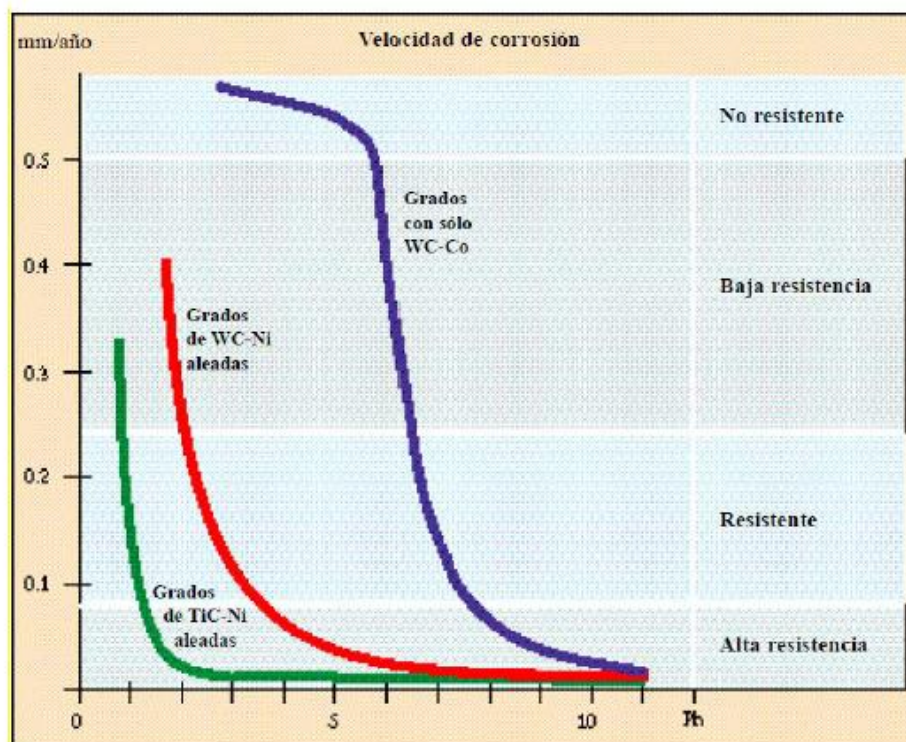


Figura 13: Velocitat de corrosió de diferents metalls durs en funció del pH [4].

Segons el gràfic de la figura anterior (**Figura 13**), la millor resistència a la corrosió s'obté en certs metalls durs amb TiC-Ni com a composició, on resisteixen nivells de pH molt àcids. Com a contrapartida, aquets graus de metalls durs són molt més fràgils que els graus formats per WC-Co, per tant només s'utilitzen en aplicacions molt concretes on el principal requisit sigui aguantar la corrosió i no en especificacions on es busqui una bona resistència mecànica. Per altra banda, els graus de metall dur formats per WC-Co acaben sent menys adequats en aplicacions on l'efecte de la corrosió és molt sever. També, tal i com es pot veure en el gràfic de la figura anterior (**Figura 13**), el pH és un element clau a l'hora de determinar la corrosivitat d'un medi. Afecten també altres factors, tot i que en menor mesura, com ara la temperatura o la conductivitat elèctrica del propi medi [4].

Alguns investigadors com ara Human i Exner [25] van dur a terme mesures electroquímiques per comparar la corrosió entre el WC-Co i el WC-Ni(Cr,Mo) en dos medis diferents tals com l'àcid sulfúric i

la “synthetic mine water” (aigua sintètica de mina), determinant que el WC-Ni(Cr,Mo) té una millor resistència a la corrosió degut a una disminució de la densitat de corrent davant del WC-Co.

Per altra banda, Wentzel i Allen [27] van utilitzar tant factors electroquímics com mecànics mitjançant el mecanisme de corrosió-erosió per intentar observar les diferències entre el WC pur i diferents aleacions utilitzant elements com Ni, Cr i Mo. Van utilitzar sorra com a agent erosiu i dues solucions diferents: aigua salada sintètica i aigua de l’aixeta per a comparar resultats. Els resultats van establir que la menor erosió possible amb corrosió en carburs cementats té lloc a elevats percentatges de cobalt i amb petites addicions de Cr i Ni.

3. Mètode experimental

3.1. Material

Per poder realitzar aquest treball, s'ha disposat de quatre tipus de metalls durs diferents que l'empresa *Sandvik* ha anat proveint durant tota la durada del projecte. Tal i com es pot veure en la **taula 1** les provetes subministrades tenen diferents composicions químiques, així com diferent contingut de lligant (expressat amb un valor numèric al inici del nom del compost) i diferent mida mitjana de gra (expressada amb la lletra final, en el nostre cas F corresponent a una mida fina i M corresponent a una mida mitjana).

Taula 1: Composició química, contingut de lligant i mida mitjana de gra dels diferents metalls durs estudiats.

Material	WC (%wt)	TaC (%wt)	NbC (%wt)	Cr ₃ C ₂ (%wt)	Co (%wt)	Ni (%wt)
A (6CoCrF)	93.70	0.00	0.00	0.30	6.00	0.00
B (10CoCrF)	89.50	0.00	0.00	0.50	10.00	0.00
C (6CoM)	93.88	0.11	0.01	0.00	6.00	0.00
D (6CoCrM)	93.85	0.00	0.00	0.15	6.00	0.00

Aquestes mostres que l'empresa ha anat enviant llarg de la durada del projecte tenen diferents formes i mides que van des de cilindres fins a primes rectangulars. Cal dir també que no sempre les mostres rebudes han tingut la mateixa forma. Tal i com s'acaba de descriure, en la següent figura (**Figura 14**) es pot veure la forma i la mida de les mostres subministrades per *Sandvik*.



Figura 14: Mida i forma de les diferents mostres de metall dur enviades per *Sandvik*.

3.2. Preparació de mostres

Per preparar les mostres de cara a realitzar tots els assajos proposats en aquest projecte, primerament, s'ha començat per tallar les barres dels diferents tipus de metall dur per poder obtenir-ne mostres més petites de cara als assajos. Per tots aquests assajos s'ha utilitzat pràcticament el mateix gruix (de 2 a 2,5mm de gruix).

Per realitzar aquestes mostres més petites amb el gruix ja comentat a partir de les barres enviades per *Sandvik*, s'ha utilitzat la *Precision Saw Isomet 4000* de *Buehler* mitjançant el següent muntatge de tall (**Figura 15**) amb unes especificacions de tall de 3mm/minut a 4500 rpm (valors recomanats per la marca per al tall de metall dur).



Figura 15: A la dreta, imatge de la serra Isomet 4000 de Buehler. A l'esquerra, configuració de tall de les barres de metall dur.

A continuació, les mostres tallades son embotides en baquelita *Blak-B* de *Metkon* mitjançant l'embaquelitadora *LaboPress-3* de *Struers* (**veure Figura 16**). Al embotir les peces, es deixa una de les cares al descobert per poder desbastar-la i polir-la posteriorment.



Figura 16: A la dreta, imatge de la baquelita Bak-B de Mekton. A l'esquerra, embotidora LaboPress-3 de Struers.

Després de tot aquest procés, tal i com es pot observar en la següent figura (**Figura 17**) les provetes ja estan llestes pel desbast i pel polit.



Figura 17: Dues mostres de metall dur embaquelitades després del procés descrit anteriorment.

Tant per l'etapa de desbast com per la del polit, s'ha utilitzat la polidora automàtica *RotoPol-31* de *Struers* (veure **Figura 18**).



Figura 18: Polidora autpmàtica RotoPol-31 de Struers.

Per l'etapa inicial de desbast s'han utilitzat els discos de polir *Struers MD-Piano* (veure **Figura 19**) amb una mida de gra cada cop més fina de cara a preparar la mostra pel polit. En aquests passos, s'ha utilitzat un valor de velocitat de desbast de 300 rpm i una força constant aplicada per la polidora de 10N uniformement repartida a totes les mostres. El temps de desbast de cada disc ha sigut de 10

minuts. Durant tot el procés de desbast, s'ha utilitzat aigua com a lubricant. L'ordre dels discos ha sigut el següent: *MD-Piano 120*, *MD-Piano 220*, *MD-Piano 500*, *MD-Piano 1200*.

Per l'etapa de polit s'ha mantingut la velocitat de 300 rpm, el temps de 10 minuts per disc i la força uniforme de 10N aplicada per la polidora. S'han utilitzat els discos *MD-Allegro* amb suspensió de pasta de diamant de 6 i 3 μm respectivament (**veure Figura 19**). En aquest cas, s'ha utilitzat lubricant *Thinner* en comptes d'aigua per evitar remoure la pasta de diamant durant el polit.



Figura 19: A la dreta, suspensions de diamant de 3 i 6 μm . A l'esquerra, els discos de polir MD-Piano i MD-Allegro.

Un cop seguits tots aquest passos i les mostren estan polides, es necessita desmuntar-les de la baquelita per poder realitzar tots els assajos. Per fer-ho, s'ha utilitzat la premsa hidràulica *Fervi* (**veure figura 20**). Mitjançant una força de 5KN, s'han desmuntat les mostres de la baquelita, obtenint així les mostres polides i amb la mida necessària per fer els assajos.

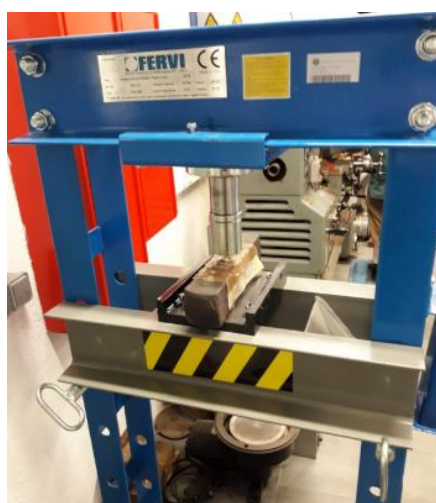


Figura 20: Premsa hidràulica Fervi.

3.3. Caracterització del material

3.3.1. Microestructura

Un cop s'han polit les mostres, procedim a avaluar els principals paràmetres microestructurals. Per fer-ho, s'ha utilitzat una tècnica de microscòpia avançada per observar la superfície amb detall i poder determinar-ne els paràmetres més importants.

S'ha utilitzat el SEM (Scanning electron microscope). Aquest, utilitza un focus d'electrons amb alta energia per generar diferents respostes a la superfície de mostres sòlides. La imatge del SEM esta generada per aquest feix que escaneja la mostra i recupera la informació extreta de les interaccions entre electrons. Aquestes interaccions revelen aspectes microestructurals importants com ara la textura, composició química etc. Interaccions entre la mostra i els electrons incidents produeixen també diferents senyals. Aquestes senyals inclouen electrons secundaris, electrons de retrodispersió etc. Principalment però, la topografia i la morfologia de la mostra s'obtenen observant amb els electrons secundaris [29].

Generalment, el feix d'electrons es generat escalfant un filament de tungstè que actua com una "pistola d'electrons". Aquets també són produïts per unes lents especials, resultant així en un feix d'electrons amb una densitat d'aquets més alta aconseguint així una major resolució. En la següent figura (**Figura 21**), es pot veure una estructura simplificada d'aquest equipament [30].

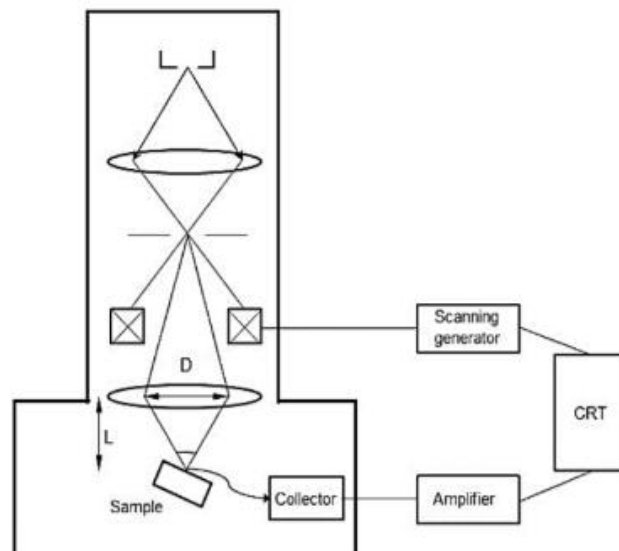


Figura 21: Estructura bàsica del SEM [30].

El microscopi electrònic que s'ha utilitzat per prendre les imatges en aquest projecte ha sigut el *Phenom XL* de *PhenomWorld* (veure **Figura 22**).



Figura 22: Microscopi electrònic PhenoXL de PhenomWorld.

Mitjançant aquesta tècnica s'han obtingut fotografies de la microestructura dels diferents carburs cementats. Amb aquestes fotografies i el software *ImageJ* s'han calculat paràmetres com la mida mitjana del gra del carbur (d_{wc}), la contigüïtat (C_{wc}) i el camí lliure mig del lligant ($\lambda_{Lligant}$) a partir de calcular la mida de gra mitjançant un patró de línies on es mesura la longitud d'aquestes travessant el gra tal i com s'observa esquemàticament en la següent figura (**Figura 23**). Això es repeteix en varies fotografies per millorar la estadística i la fiabilitat de les mesures [31].

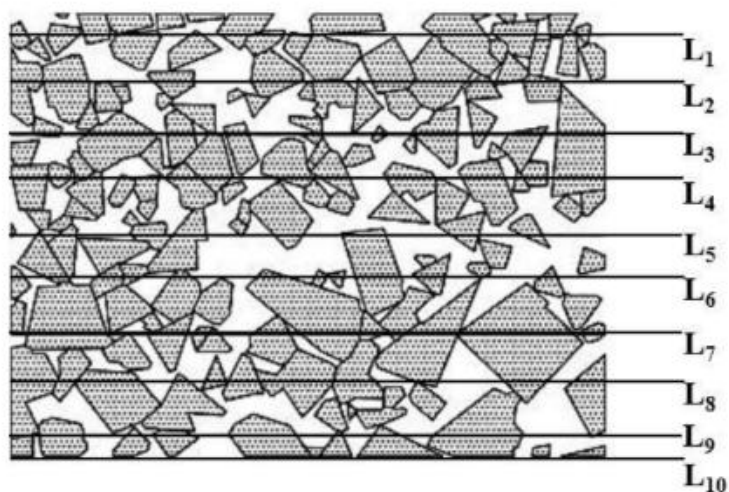


Figura 23: Intersecció lineal entre les línies dibuixades en el software *ImageJ* i els grans en un metall dur.

3.3.2. Densitat

La densitat és un paràmetre molt important en la caracterització bàsica d'un material. És una propietat física que ens defineix la relació entre la massa i el volum d'un cos. També és un paràmetre necessari per calcular fenòmens de corrosió i diverses propietats mecàniques.

Per calcular la densitat dels diferents carburs cementats s'ha utilitzat una balança *Mettler Toledo* amb una precisió de 5 decimals. Mitjançant el muntatge que es pot veure en la següent figura (**Figura 24**) s'ha calculat la densitat. La balança, mitjançant el pes de la mostra en aire i en aigua destil·lada, calcula la densitat seguint la següent equació (**Equació 10**):

$$\rho = \frac{A}{A-B} \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (10)$$

on A és el pes en grams de la mostra en aire, B representa el pes de la mateixa mostra en grams en aigua destil·lada, ρ_0 és una constant i equival a la densitat de l'aigua destil·lada ($\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$) i ρ_L també és una constant i equival a la densitat del medi auxiliar (en aquest cas aire, $\rho_L = 0,0012 \text{ g/cm}^3$).



Figura 24: A la dreta la balança Mettler Toledo. A l'esquerra el muntatge per mesurar el pes de les mostres en aire i en aigua.

3.3.3. Microdureza

La duresa és la resistència que ofereix el material a ser deformat plàsticament. També podem referir la duresa com la resistència que ofereix el material a ser penetrat o ratllat. El mètode més comú per calcular la duresa es mitjançant la profunditat o l'àrea d'una indentació feta per un indentador d'una

forma concreta, amb una força específica i en un temps concret. Els principals assajos que existeixen per calcular la duresa són el Brinell, el Rockwell i el Vickers [32]. Per calcular la microduresa dels carburs cementats del projecte, s'ha optat per mesurar la duresa Vickers ja que és el mètode més precís, menys invasiu i es pot utilitzar tant per materials tous com per materials molt durs [33]. L'esquema d'una indentació Vickers es mostra en la següent figura (**Figura 25**):

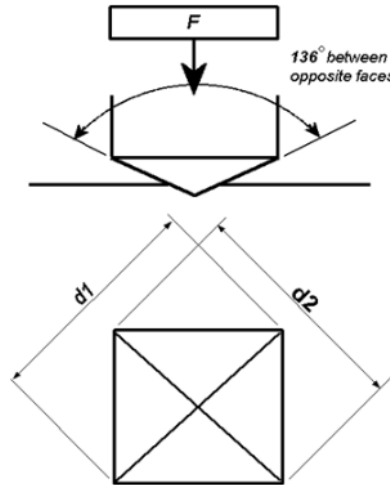


Figura 25: Esquema d'una indentació Vickers on es veu la punta de l'indentador, la petjada resultant i les diagonals [34].

Per calcular els valors de HV (duresa Vickers) en els diferents carburs cementats del projecte, s'han utilitzat les següents equacions (**Equació 11** i **Equació 12**):

$$A = \frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)} \approx \frac{d^2}{1.8544} \quad (11)$$

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{1.8544 F}{d^2} \quad (12)$$

on F força aplicada en quilograms (kg), A és la area de la superfície de la petjada que deixa la indentació en mil·límetres (mm) i d es la mitja de les diagonals que resulten de la forma de la indentació en mil·límetres (mm).

Per realitzar totes aquestes indentacions s'ha utilitzat un *DuraScan* de *EmcoTest* (veure **Figura 26**).



Figura 26: Duròmetre DuraScan de EmcoTest utilitzat per mesurar les dureses.

3.3.4. Tenacitat de fractura

La tenacitat de fractura ens indica la quantitat d'energia que pot absorbir el material abans de trencar. En metall dur, és una propietat difícil d'avaluar a causa de la presència d'una fase ceràmica que el fragilitza [35].

Existeixen diverses tècniques per avaluar aquesta propietat i, en aquest projecte, s'ha utilitzat el mètode de les indentacions de Palmqvist. Com es pot observar en la següent figura (**Figura 27**), amb aquest mètode, i a partir d'una indentació Vickers en aquest cas, mitjançant la següent equació (**Equació 13**) podem aconseguir els valors de tenacitat de fractura (K_{Ic}):

$$K_{Ic} = A\sqrt{H}\left(\frac{P}{\Sigma L}\right) \quad (13)$$

on H representa la duresa (N/mm^2), P representa la càrrega aplicada (N), ΣL representa la suma de la longitud de les esquerdes en una indentació (mm , mesurada amb el software *ImageJ*) i A és una constant que, en el cas del metall dur, pren el valor de 0,0028 [35].

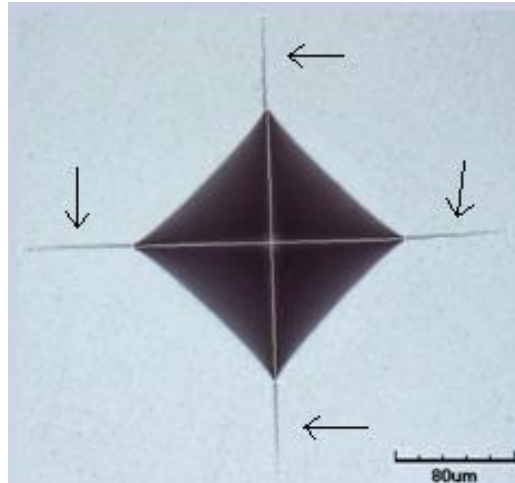


Figura 27: Fotografia a x20 augments amb microscopi òptic (MO). En negre, unes fletxes senyalen les longituds de les esquerdas a mesurar amb el software ImageJ.

3.3.5. Resistència a flexió

La tenacitat de fractura és un altre paràmetre molt important a caracteritzar ja que ens indica la resistència a ruptura que ofereix el material. Per caracteritzar aquesta propietat mecànica fonamental, s'ha utilitzat el mètode de *ball-on-three-balls*. És un assaig on, seguint la configuració de la següent figura (**Figura 28**), s'aplica una força axial sobre la mostra per veure la seva resposta mecànica [36].

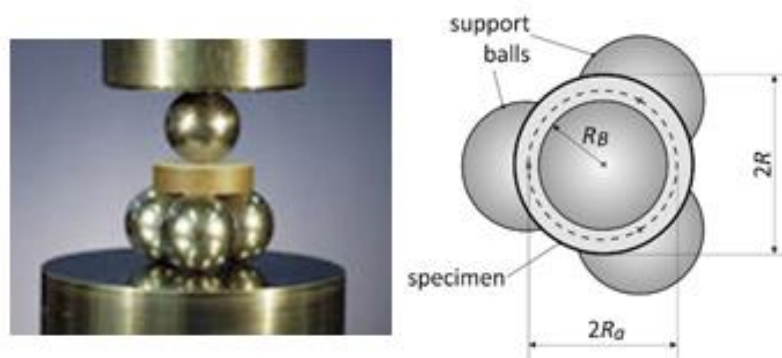


Figura 28: A la dreta, configuració de l'assaig ball-on-three-balls. A l'esquerra, un esquema amb diferents paràmetres de l'assaig [36].

Per calcular els valors de resistència (MPa), s'ha utilitzat la següent equació (**Equació 14**):

$$\sigma_{\max} \cong \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left\{ 2 \ln \left(\frac{R}{\alpha t} \right) + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left(\frac{R}{R_D} \right)^2 \right\} \quad (14)$$

on F és la força aplicada(N), ν representa el coeficient de Poisson del material, R representa el radi de les boles , R_D representa el radi del disc utilitzat i t representa el seu gruix respectivament [37].

3.4. Assajos de corrosió

3.4.1. Assajos d'immersió

Per tal d'estudiar la corrosió, un cop ja polides les mostres, s'han realitzat diversos assajos d'immersió. L'assaig d'immersió consisteix en submergir diferents provetes de diferents carburs cementats en diferents solucions (cadascuna amb el seu pH) agitades mitjançant un agitador magnètic. Les solucions i les quantitat necessàries de cada producte per realitzar-les que s'han utilitzat en aquest projecte han sigut les següents (veure **Taula 2**):

Taula 2: Naturalesa de les diferents dissolucions utilitzades.

Solució	Concentració (mol/L)	Proporció (g/L , ml/L)	pH (teòric)
NaCl	0,1M	5,85 g/L	7
Na ₂ SO ₄	0,1M	14,2 g/L	7
NaOH	0,1M	4 g/L	13
HCl	0,1M	8,28 ml/L	1
Aigua desionitzada	-	1 L	7

Per realitzar aquestes solucions, s'han utilitzat els reactius de *Panreac* (veure **fitxa técnica en annex I**) que es mostren en la següent figura (**Figura 29**). Totes les quantitats referenciades en la taula anterior (**Taula 2**) han estat barrejades amb 1L d'aigua desionitzada mitjançant un agitador magnètic durant 10 minuts per crear les dissolucions.



Figura 29: Reactius de Panreac utilitzats per preparar les dissolucions. D'esquerra a dreta sodi sulfat anhidre, clorur de sodi, hidròxid de sodi i àcid clorhídric.

Un cop s'han preparat les diferents solucions, s'han introduït una mostra de cada grau de metall dur dins d'un recipient amb una d'aquestes solucions en concret. S'ha agitat el medi amb l'ajuda d'un agitador magnètic al voltant del qual s'han col·locat les mostres amb la cara polida cap amunt (**veure Figura 30**). Tant el recipient com l'agitador magnètic han estat els mateixos durant tots els assajos per mantenir l'igualtat en totes les condicions.

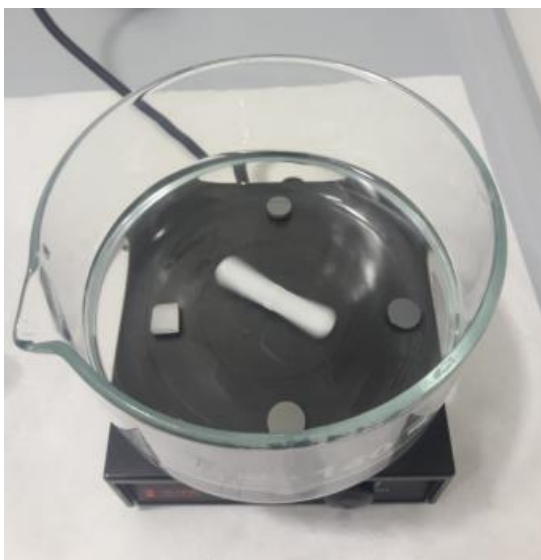


Figura 30: Col·locació de les 4 mostres i l'agitador magnètic dins del recipient amb una solució per dur a terme el test d'immersió.

El procediment que s'ha seguit per realitzar aquest assaig ha sigut el següent: durant les primeres 24h, les mostres, un cop submergides s'han anat pesant amb intervals d'una a dues hores per avaluar-ne la pèrdua de pes. Després, aquest procediment s'ha repetit cada 24h durant tota la durada de l'assaig (12 dies). Cada dia s'ha renovat la dissolució.

Amb la pèrdua de pes gradual que s'ha obtingut al llarg de l'assaig, s'ha pogut avaluar el comportament de cadascun dels diferents graus de metall dur davant la corrosió amb cadascuna de les diferents solucions utilitzades determinant-ne la velocitat de corrosió mitjançant la següent equació (**Equació 15**):

$$\text{Corrosionrate (mm/year)} = 87.6 \left(\frac{W}{A \rho t} \right) \quad (15)$$

on W equival a la pèrdua de pes calculada durant l'assaig (mg), A representa l'àrea total de la mostra (cm²), ρ és la densitat del material (g/cm³) i t és el temps d'immersió (h) [38].

3.4.2. Polarització (Assaig electroquímic)

La polarització és un assaig electroquímic molt útil per mesurar la resistència a la corrosió. Permet avaluar la velocitat de corrosió i estudiar els fenòmens involucrats en la reacció de corrosió.

Aquest assaig s'ha dut a terme a temperatura ambient i s'ha utilitzat una de les provetes metàl·liques polides (utilitzant el mètode descrit a l'apartat 3.2) col·locades en una tira conductora alhora connectada al elèctrode de referència de Ag/AgCl i al contra-elèctrode (Pt). Per tal de reduir la influència de la caiguda ohmica, s'ha utilitzat un capilar Haber-Luggin aprop de l'electrode de treball. S'ha utilitzat també un potenciostat *Autolab PGSTAT101* controlat pel programa *Nova 1.6*. (veure **Figura 31**). L'interval de potencials que s'ha escombrat va des de -500mV (regió catòdica) fins 1000mV (regió anòdica).

Tal i com es pot veure també en la següent figura (**Figura 31**), el muntatge comentat anteriorment es complementa amb una recipient on s'ha col·locat una de les dissolucions utilitzades en el projecte (veure **Taula 2**). Aquest recipient està obert per un petit punt, en contacte amb la mostra, fent que la dissolució estigui també en contacte amb una petita part de la superfície de la mostra. Tota aquesta cel·la es connecta a la corrent.



Figura 31: A l'esquerra foto del muntatge amb l'ànode, el càtode i el dipòsit amb la solució en contacte amb la mostra. A la dreta, visió més general de l'equipament connectat al software Nova 1.6.

Per tal d'obtenir les corbes de polarització s'ha utilitzat el software *Origin* per graficar el potencial (V) en funció de la corrent (A/cm^2). Mitjançant el mètode de Tafel, el qual es basa en l'equació de la llei de Butler-Volmer (veure **equació 16**). Podem obtenir la i_{corr} i la E_{corr} . A partir d'aquests valors podem calcular la velocitat de corrosió tal i com es mostra en la següent figura (**Figura 32**):

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp \left(\frac{\alpha(E - E_{corr})}{RT} \right) - \frac{\beta(E - E_{corr})}{RT} \right) \quad (16)$$

on $\frac{RT}{\alpha}$ y $\frac{RT}{\beta}$ es poden reescriure con $b_{M,a}$ y $b_{H,c}$ que són el coefficient de Tafel anòdic i catòdic [39].

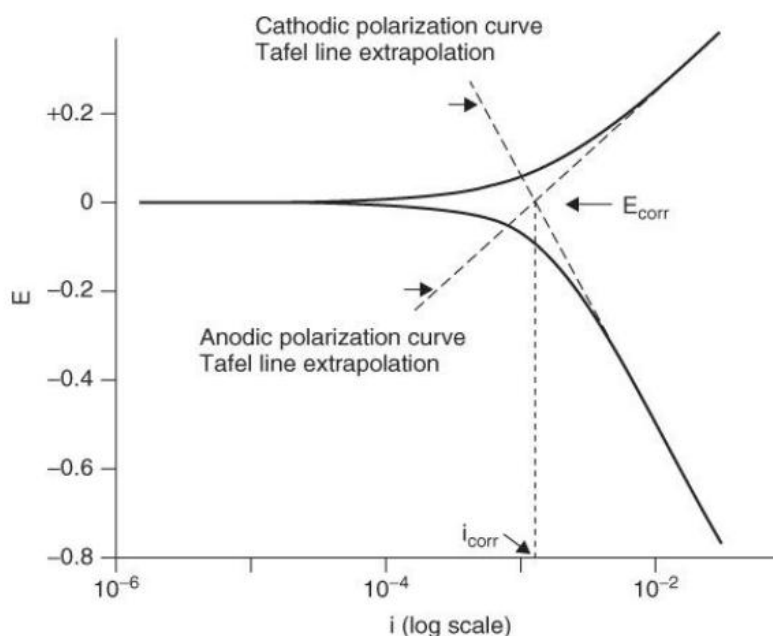


Figura 32: Exemple de com calcular el potencial de corrosió (E_{corr}) i la intensitat de corrosió (i_{corr}) mitjançant la corba obtinguda en l'assaig de polarització.

Per acabar d'entendre aquets assajos, es important saber interpretar els valors obtinguts de i_{corr} i E_{corr} . Seguint la següent equació (**Equació 17**):

$$V_{corr} = \frac{1}{nF} \cdot i_{corr} \quad (17)$$

on n representa el número d'electrons transferits i F la constant de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Per tant, i_{corr} més baixos impliquen també velocitats de corrosió més baixes.

3.5. Caracterització de les mostres corroïdes

3.5.1. Avaluació del dany introduït per corrosió

Per tal d'avaluar el dany introduït per corrosió s'han realitzat diversos assajos monotònics. Aquest assaig serveix per caracteritzar algunes propietats mecàniques dels materials com el límit elàstic o la resistència màxima del material. En aquest projecte, s'ha utilitzat per determinar valors de càrregues crítiques on, a partir de certs valors, comencen a aparèixer esquerdes al material.

Mitjançant una màquina *Instron* i, col·locant cada mostra seguint la configuració que es pot veure en la següent imatge (**Figura 33**), s'han aplicat diferents càrregues uniaxials i progressives al llarg de la mostra (des de 1500N fins a 4500N amb augments de 500N per indentació) mitjançant un indentador esfèric que, al entrar en contacte amb el material poden generar esquerdes.

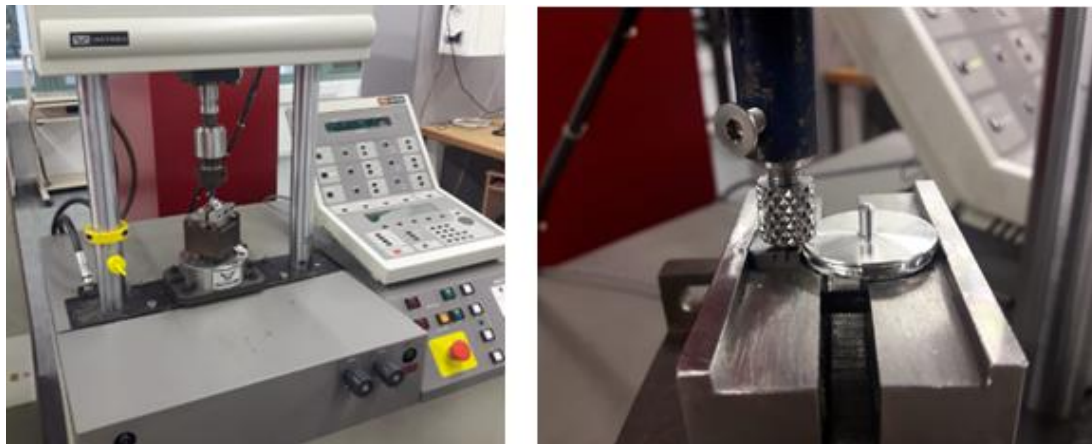


Figura 33: A l'esquerra, màquina Instron d'assaig de càrregues uniaxials. A la dreta, configuració en detall de l'assaig monotònic per una de les mostres avaluades en aquest projecte.

Els resultats d'aquest assaig s'han analitzat mitjançant microscòpia òptica (MO). Aquesta tècnica consta d'un microscopi que, mitjançant la llum visible i un sistema de lents, magnifica imatges de mostres petites. S'utilitza per observar fenòmens superficials.

Amb el microscopi *Olympus BX53M* (veure **Figura 34**), s'han pres imatges de cadascuna de les càrregues aplicades per tal d'establir una mapa d'imatges on sigui visible a partir de quina càrrega comencen a aparèixer les primeres esquerdes. Totes les imatges han estat preses amb x50 i x100 augments.



Figura 34: Microscopi òptic Olympus BX53M.

3.5.2. Propietats micromecàniques: nanoindentacions

La duresa (H) és una propietat física que ens indica la resistència que presenta el material ha ser deformat plàsticament. Tal i com ja s'ha anomenat, un dels mètodes més comuns per tal d'avaluar aquesta propietat es mesurant l'àrea o la profunditat que un indentador de una determinada forma deixa en un lloc de la mostra al aplicar-li una carrega durant un cert temps.

Aquesta propietat té escala. És a dir, depenent de les característiques de la indentació, l'assaig el podem classificar com a macro-mecànic, micro-mecànic o nano-mecànic. En aquest projecte s'han utilitzat aquestes nanoindentacions per tal de mesurar la duresa (H) i el mòdul elàstic del material (E) abans i després de la corrosió per poder determinar la variació que suposa aquest fenomen en les propietats mecàniques del material.

Per avaluar aquestes dues propietats, s'han utilitzat les indentacions Berkovich. Aquest indentador té una forma piramidal amb tres costats tal i com es pot veure en la següent figura (**Figura 35**). L'angle entre les cares es de $63,3^\circ$ [40].

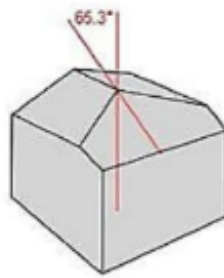


Figura 34: Esquema de l'indentador Berkovich [40].

Per determinar aquestes dues propietats, s'ha utilitzat el mètode de Oliver i Pharr que consta d'aplicar cicles de càrregues i descàrregues al material i mesurar el desplaçament de la superfície (h) obtenint així les dues propietats gràcies a la corba de càrrega (P) - desplaçament (h) [41].

En la següent figura (**Figura 35**), podem observar l'esquema del cicle de càrrega i descàrrega d'una indentació Berkovich:

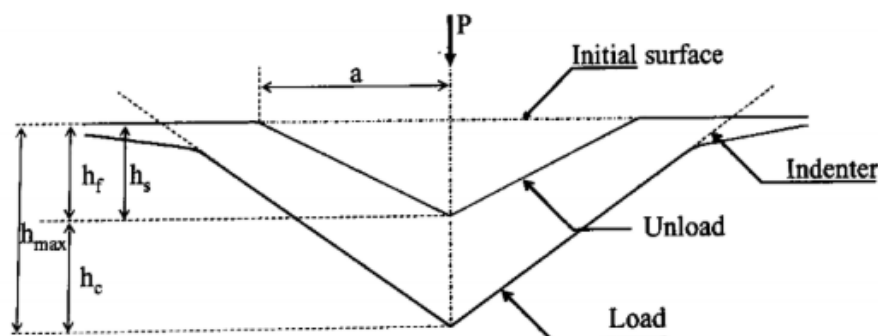


Figura 35: Esquema del cicle de càrrega-descàrrega d'una indentació Berkovich on es mostren els diferents desplaçaments que en caracteritzen la geometria [42].

Per realitzar aquest assaig, s'ha utilitzat el nanoindentador XP MTS (**Figura 36**). Les nanoindentacions s'han realitzat mitjançant matrius de 25 indentacions (5x5). S'han deixat distàncies de 50 μ m entre indentacions per tal que les deformacions plàstiques no es veiessin afectades entre elles i s'ha aplicat una força màxima de 650 mN.

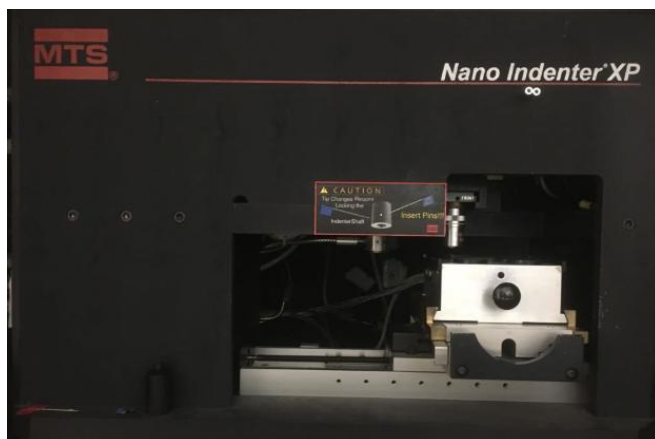


Figura 36: Nano Indenter XP MTS que s'ha utilitzat durant el projecte.

3.5.3. Caracterització química dels òxids

Per caracteritzar els òxids formats a la superfície durant els assajos de corrosió s'ha utilitzat l'espectroscòpia per Raman confocal. Aquesta tècnica utilitza una font de llum làser per irradiar la mostra que es vol analitzar. Quan aquesta llum arriba a la superfície, genera una quantitat de llum molt difusa anomenada llum difusa de Raman que es captada per una càmera. Aquest patró de llum difusa de Raman genera un espectre que, actua com si fos una empremta dactilar per cada substància, fent que així podem identificar quins òxids s'han format a la superfície de les mostres un cop corroïdes [43].

Per realitzar aquest anàlisi, s'ha utilitzat el *InVia Raman microscope* de Renishaw (**Figura 37**). Per determinar els tipus d'òxids i compostos formats en la superfície a partir de l'espectre obtingut per Raman, s'han utilitzat els valors d'intensitats de pics d'aquest espectre obtinguts en estudis realitzats per C.N Machio i per J.H Potgieter [44,45].



Figura 37: InVia Raman microscope que s'ha utilitzat en el projecte per analitzar els òxids superficials generats degut a la corrosió

4. Resultats i discussió

4.1. Assajos de corrosió

4.1.1. Assajos per immersió

Després dels diferents assajos per immersió (procediment explicat en l'apartat 3.1.4), per determinar la velocitat de corrosió en cadascuna de les diferents solucions utilitzades s'ha utilitzat l'**equació 15**. Els resultats s'han dividit segons si el medi utilitzat és àcid, neutre o bàsic.

Tal i com ja s'ha comentat anteriorment, solucions de pH àcids i neutres son les que presenten comportament més agressiu de corrosió pels metalls durs ja que en contacte, aquesta corrosió actua com un parell galvànic fent que el lligant sigui atacat a causa del seu paper anòdic mentre que el WC actua com a càtode. Això provoca que el lligant vagi desapareixent deixant un sol esquelet de carbur de tungstè.

En el primer medi neutre avaluat (NaCl), un cop realitzades les mesures pertinents durant l'assaig d'immersió, els resultats que s'han obtingut d'aquest es mostren en la següent figura (**Figura 38**):

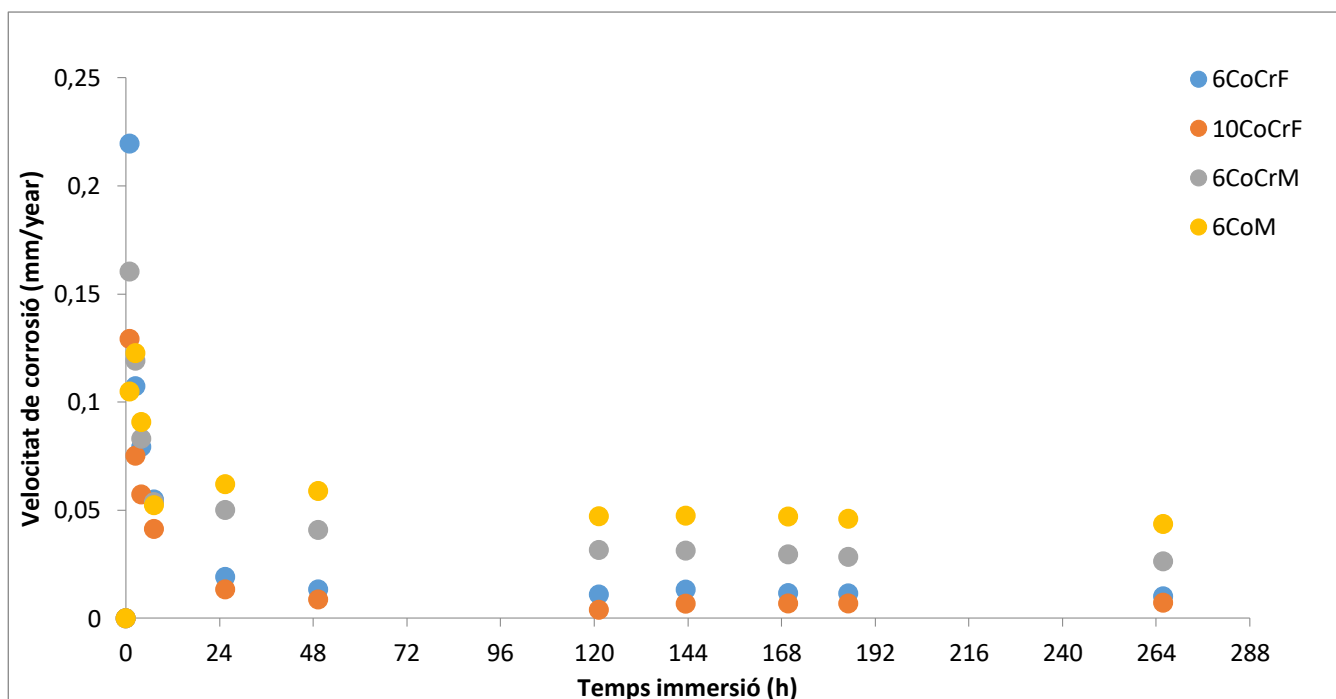


Figura 38: Velocitat de corrosió (mm/any) en funció del temps d'immersió (h) en NaCl pels diferents graus de metall dur utilitzats en el projecte.

Tal i com es pot observar, el compost que menys resisteix a la corrosió és el 6CoM, que presenta velocitats ja estabilitzades a partir de les 120h d'uns 0,045 mm/any.

Si comparem els resultats que s'han obtingut amb el del 6CoCrM veiem que la resistència a la corrosió augmenta, ja que al cap de 120h la seva velocitat de corrosió ja estabilitzada pren valors propers al 0,03 mm/any. Aquesta millora es degut a l'addició de partícules fines de Cr_2O_3 que durant el sinteritzat el crom es dissol en el lligant i forma una capa passivant que resulta en un increment de la resistència contra la corrosió.

Els compostos que millors resultats ofereixen són el 6CoCrF i el 10CoCrF. Tot i tenir diferent percentatge de lligant (4% de diferència), en aquest medi neutre poc agressiu, aquesta característica no es prou significativa com per marcar la diferència en quan a velocitat de corrosió entre els dos compostos. Al estabilitzar-se, prenen velocitats de corrosió molt similars al voltant de 0,01 mm/any.

En quan al segon medi neutre avaluat en aquest projecte (Na_2SO_4), un cop realitzades les mesures pertinents durant l'assaig d'immersió, els resultats que s'han obtingut d'aquest es mostren en la següent figura (**Figura 39**):

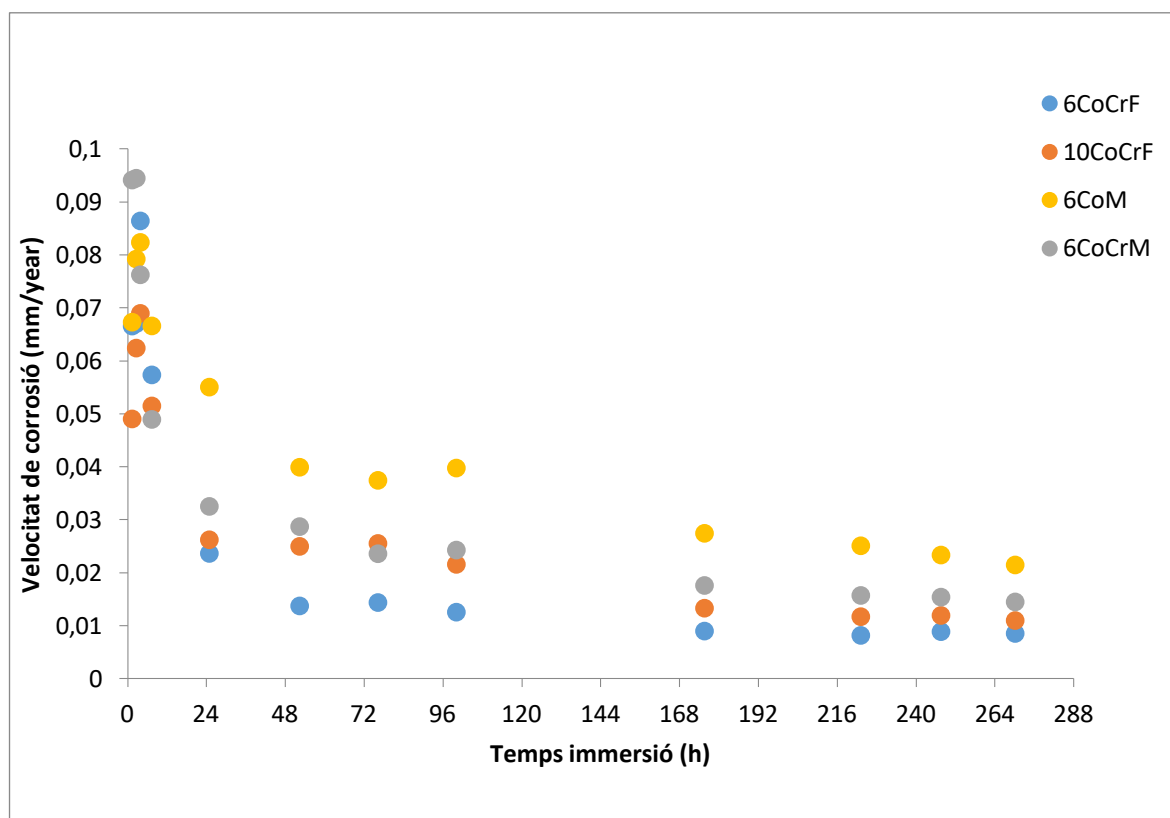


Figura 39: Velocitat de corrosió (mm/any) en funció del temps d'immersió (h) en Na_2SO_4 pels diferents graus de metall dur utilitzats en el projecte.

Tal i com es pot observar, el compost que menys resisteix a la corrosió és el 6CoM, que presenta velocitats ja estabilitzades a partir de les 170h d'uns 0,02 mm/any.

Si comparem aquets resultats obtinguts amb els que s'han obtingut del compost 6CoCrM veiem també en aquest medi la resistència a la corrosió augmenta, prenent valors en aquest cas de 0,015 mm/any a partir de les 170h aproximades d'estabilització. Aquesta disminució en la velocitat de corrosió també es deguda a l'adició de partícules fines de Cr_2O_3 al lligant.

En aquest medi, el compost que millor resistència a la corrosió presenta és el 6CoCrF, prenent valors de 0,0085 mm/any. Si els comparem amb el 10CoCrF notem una petita milloria en quan a resistència a la corrosió ja que el compost 10CoCrF presenta una velocitat de corrosió de 0,01mm/any a partir de les 170h. Aquesta petita diferència es degut a la diferència entre el percentatge de lligant de les fases ja que al presentar més quantitat de lligant, com que és aquest el que es corroeix, presentarà també una major afectació al fenomen de la corrosió.

Pel que fa el medi àcid (HCl) avaluat en aquest projecte, un cop realitzades les mesures pertinents durant l'assaig d'immersió, els resultats que s'han obtingut d'aquest es mostren en la següent figura (Figura 40):

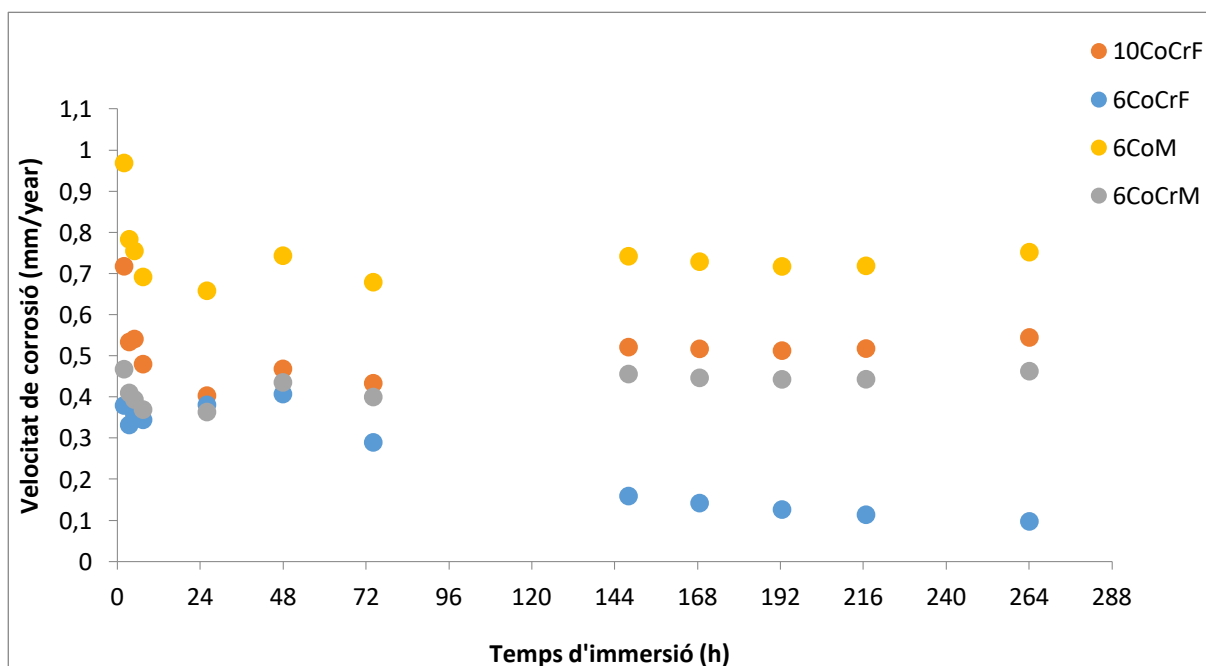


Figura 40: Velocitat de corrosió (mm/any) en funció del temps d'immersió (h) en HCl pels diferents graus de metall dur utilitzats en el projecte.

Tal i com es pot observar, el compost que menys resisteix a la corrosió és el 6CoM, que presenta velocitats ja més o menys estabilitzades a partir de les 144h d'uns 0,7 mm/any.

Si comparem aquets resultats obtinguts amb els que s'han obtingut del compost 6CoCrM veiem com una altra vegada, en aquest medi la resistència a la corrosió augmenta, prenent valors en aquest cas de 0,45 mm/any a partir de les 144h aproximades d'estabilització. En aquest medi en concret, la millora en la resistència a corrosió (deguda també a l'adició de partícules fines de Cr_2O_3 al lligant) és molt més accentuada que en els altres medis neutres comentats anteriorment ja que al ser un medi àcid és molt més agressiu pel compost fent que l'adició de crom resulti en un augment bastant significatiu en quan a resistència a la corrosió.

En aquest medi, el compost que millor resistència a la corrosió presenta és el 6CoCrF, prenent valors de X mm/any. Si els comparem amb el 10CoCrF notem una milloria en quan a resistència a la corrosió ja que aquest presenta una velocitat de corrosió de X mm/any a partir de les 144h. Aquesta millora es degut a la diferència entre el percentatge de lligant de les fases ja que al presentar més quantitat de lligant, com que és aquest el que es corroeix, presentarà també una major afectació al fenomen de la corrosió.

En el cas del medi neutre (NaOH) avaluat en el projecte, un cop realitzades les mesures pertinents durant l'assaig d'immersió, els resultats que s'han obtingut d'aquest es mostren en la següent figura (Figura 41):

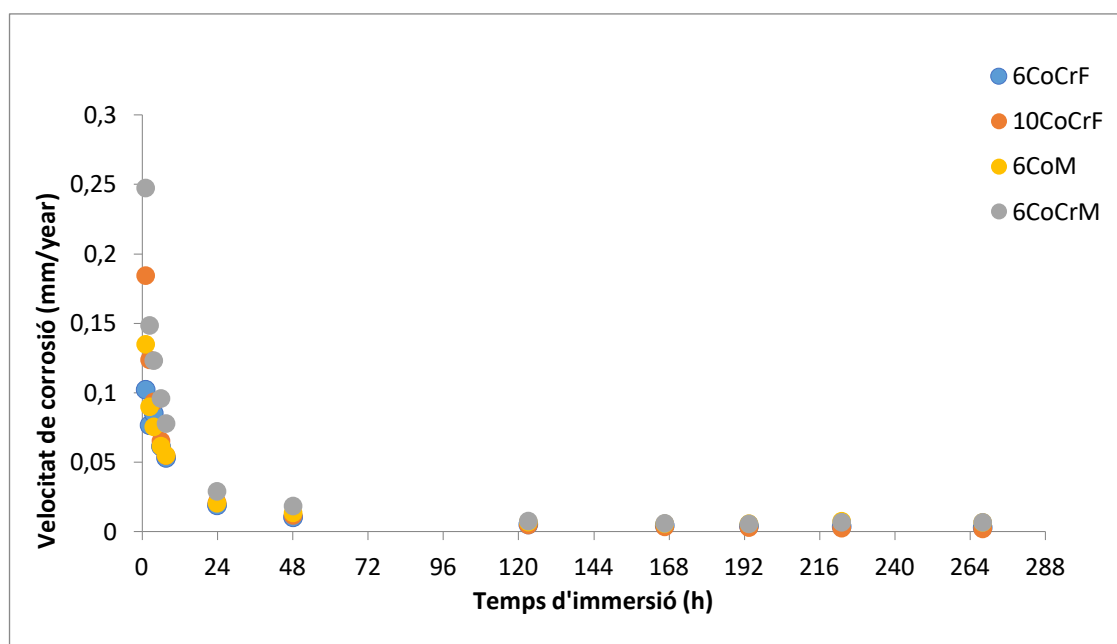


Figura 41: Velocitat de corrosió (mm/any) en funció del temps d'immersió (h) en NaOH pels diferents graus de metall dur utilitzats en el projecte.

Tal i com es pot observar, en un medi bàsic el comportament a corrosió de tots els materials és molt similar, presentant unes corbes i valors de velocitat de corrosió molt iguals entre ells. Això es degut a

que en un medi bàsic, les partícules ceràmiques es dissolen i la fase del lligant es passiva. El carbur de tungstè és el que rep la corrosió per és molt resistent a aquesta gràcies a la seva posició noble en la sèrie electroquímica. Per tant la resistència a la corrosió vindrà determinada pel comportament del lligant en medis àcids i neutres i no per la fase ceràmica.

Per últim, s'ha realitzat el mateix assaig en aigua desionitzada ja que ha sigut el vehicle per crear les dissolucions i s'ha volgut comprovar si aquesta presentava un impacte important en quan a velocitats de corrosió. Els resultats obtinguts es mostren en la següent figura (**Figura 42**):

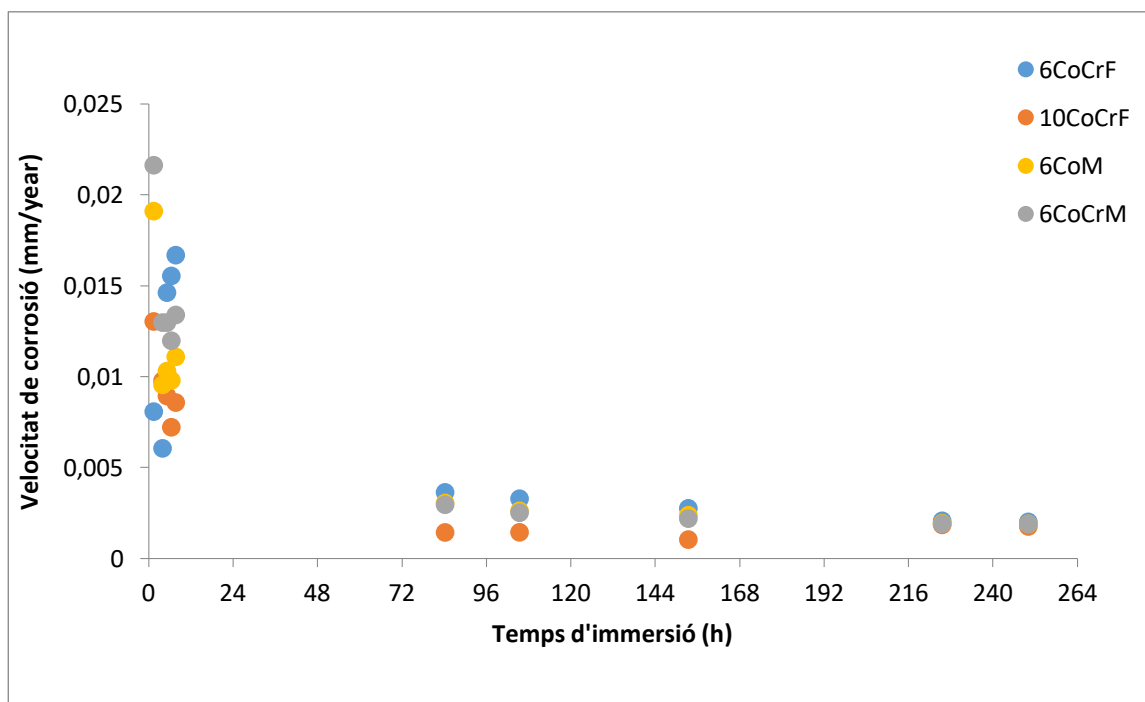


Figura 41: Velocitat de corrosió (mm/any) en funció del temps d'immersió (h) en aigua desionitzada pels diferents graus de metall dur utilitzats en el projecte.

Tal i com es pot observar, en aigua desionitzada el comportament a corrosió de tots els materials és molt similar, presentant unes corbes i valors de velocitat de corrosió molt iguals entre ells.

Els valors de velocitat de corrosió són molt baixos (tots al voltant de 0,002 mm/any). Això ens indica que és un bon vehicle per preparar les dissolucions ja que el seu impacte en fenòmens de corrosió és molt baix.

4.1.2. Assajos electrolítics

Els assajos electrolítics s'han realitzat mitjançant el procediment explicat en l'apartat 3.4.2.

En la següent figura (**Figura 42**) tenim la corba de polarització del grau de metall dur 6CoCrM en NaCl.

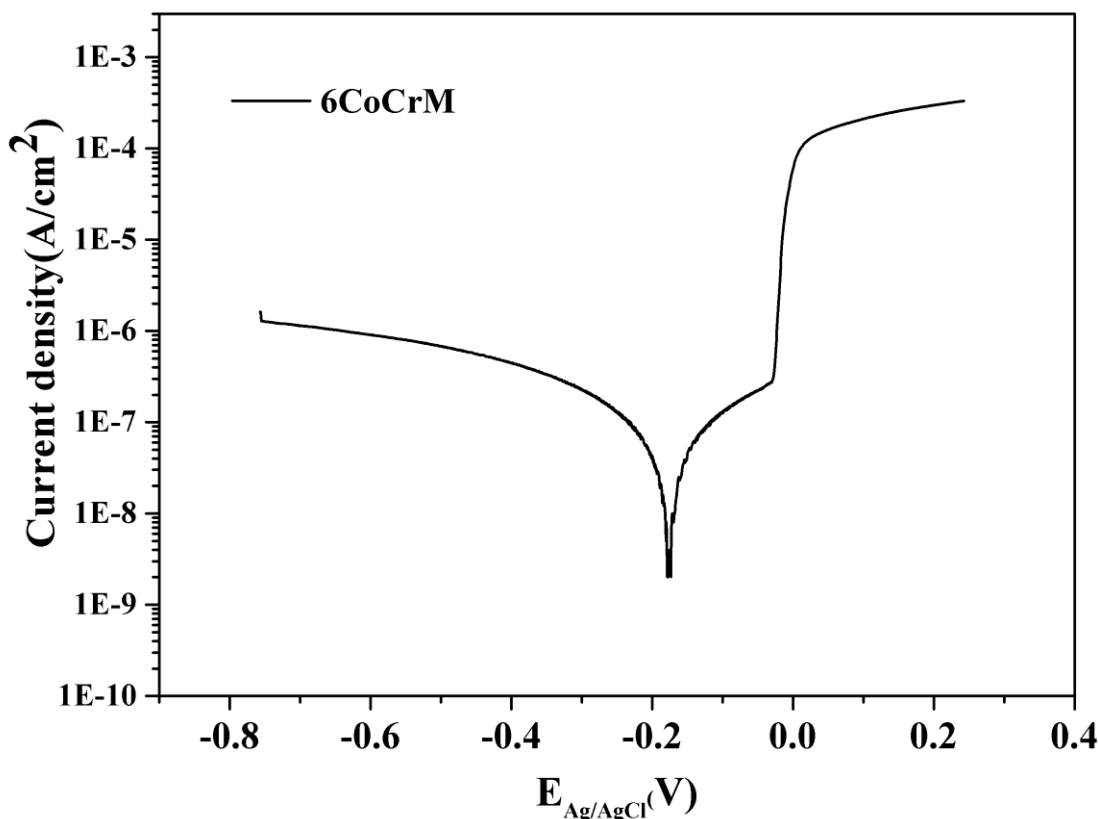


Figura 42: Corba de polarització extrema mitjançant un assaig electroquímic en NaCl pel grau de metall dur de 6CoCrM.

En aquest cas, seguint el mètode d'anàlisi explicat en l'apartat 3.4.2, s'han pogut extreure els valors presentats en la següent taula (**Taula 3**):

Taula 3: Valors característics extrets de l'assaig de polarització.

Medi	Mostra	E_{corr}	i_{corr}	i_c
NaCl	6CoCrM	-0,177	$2 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$

Amb aquets paràmetres es podrien comparar en quins compostos la corrosió actua amb més rapidesa i quin es el comportament de cada grau de metall dur en cada dissolució (si es veu més afectat per la corrosió o no). També es poden observar compostos que presentin una intensitat i_c corresponent a aquella a partir de la qual el fenomen de corrosió es veu molt accentuat.

En aquest projecte, s'han trobat diferents dificultats en quan a permisos d'ús de l'equipament i dificultats tècniques amb avaries recurrents de l'equipament que han fet que l'estudi amb aquesta tècnica no hagi estat del tot complert (realitzant-lo per cadascun dels diferents graus de metall dur en cadascun dels diferents medis).

4.2. Caracterització i propietats mecàniques

4.2.1. Caracterització de les mostres abans de la corrosió

Mitjançant el mètode explicat en l'apartat 3.3.1, la caracterització microestructural s'ha dut a terme mitjançant les següents imatges (**Figura 43**) preses amb el SEM *PhenomXL*:

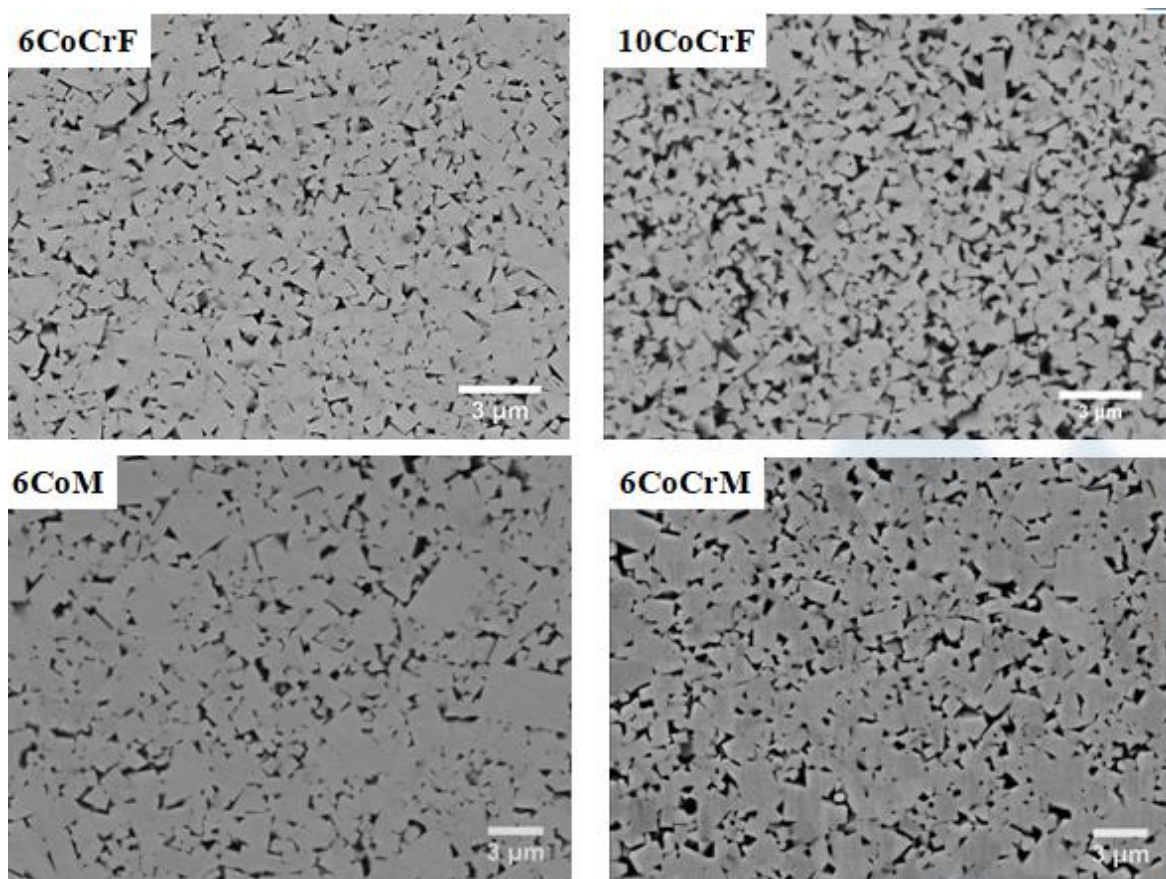


Figura 43: Imatge de les diferents microestructures preses per SEM dels diferents graus de metall dur utilitzats en aquest projecte.

Un cop preses les diferents imatges de la microestructura dels diferents graus del metall dur, mitjançant la metodologia explicada en l'apartat 2.1.3, s'han determinat els diferents paràmetres

microestructurals més característics dels metalls durs. Aquests es recullen en la següent taula (**Taula 4**):

Taula 4: Paràmetres microestructurals dels carburs cementats estudiats en aquest projecte.

Mostra	$d_{wc}(\mu m)$	C_{wc}	$\lambda_{ligant}(\mu m)$
6CoCrF	0.74 ± 0.12	0.55 ± 0.02	0.20 ± 0.03
10CoCrF	0.71 ± 0.08	0.45 ± 0.01	0.27 ± 0.03
6CoM	1.64 ± 0.43	0.47 ± 0.05	0.34 ± 0.09
6CoCrM	1.51 ± 0.16	0.48 ± 0.02	0.32 ± 0.03

Com es pot observar hi ha diferències evidents en la mida de gra ja que es tracten metalls durs de dos qualitats (F referit a mida de gra fina i M referit a mida de gra mitjana). Pel que fa els altres paràmetres, són bastant similars en totes les mostres.

Seguidament, seguint la metodologia explicada en l'apartat 3.3.2, s'han calculat les densitats, que es mostren en la següent taula (**Taula 5**):

Taula 5: Densitats dels carburs cementats estudiats en aquest projecte.

Mostra	$\rho(g/cm^3)$
6CoCrF	14.87
10CoCrF	14.44
6CoM	14.91
6CoCrM	14.92

Com es pot observar en la taula anterior, els valors de densitat són molt similars entre els diferents graus de metalls durs ja que tenen una composició química força similar. El compost 10CoCrF és el que presenta una menor densitat i el compost 6CoCrM és el que presenta una major densitat.

Pel que fa la microdureza, mitjançant la metodologia explicada en l'apartat 3.3.3, s'han obtingut els següents resultats que es mostren en la següent taula (**Taula 6**):

Taula 6: Microdureses calculades pels diferents graus de metall dur.

Mostra	Duresa HV30 (GPa)						
	1	2	3	4	5	6	Average
6CoCrF	17.8	18.3	18	17.8	18.2	17.8	17.98±0.22
10CoCrF	15.9	15.9	15.9	16	16.1	15.8	15.93±0.10
6CoM	16.1	16.3	16.2	16	15.9	15.8	16.05±0.25
6CoCrM	15.9	16	15.8	15.9	16	15.7	15.88±0.12

Els millors valors de duresa s'han obtingut amb el grau que presenta una mida de gra més petita, ja que a menor mida de gra s'obtenen millors propietats mecàniques generalment. El compost 10CoCrF presenta una duresa lleugerament menor tot i tenir una mida de gra més petita ja que en gran part la duresa l'aporta la part ceràmica corresponent al carbur de tungstè, i al tenir una major quantitat de lligant respecte als altres, fa que tingui menys fase ceràmica i que la duresa com a conseqüència, sigui una mica menor.

Pel que fa la tenacitat de fractura, mitjançant el mètode descrit en l'apartat 3.3.4, s'han obtingut els següents valors agrupats en la següent taula (**Taula 7**):

Taula 7: Valors de tenacitat de fractura pels diferents graus de metall dur.

Mostra	K_{IC} (MPa/m ^{1/2})
6CoCrF	9.78±0.22
10CoCrF	11.47±0.41
6CoM	11.00±0.17
6CoCrM	10.97±0.34

on s'ha pogut observar que el millor valor el presenta el grau 10CoCrF ja que al tenir més lligant metàl·lic i menys fase ceràmica absorbeix també més energia abans de trencar-se.

Finalment, per determinar la resistència a flexió s'ha realitzat l'assaig mitjançant la metodologia explicada en l'apartat 3.3.5 i s'han obtingut els següents valors que es mostren a continuació en la següent taula (**Taula 8**):

Taula 8: Valors de tenacitat de fractura pels diferents graus de metall dur.

Grau	Mostra	t (mm)	R _D (mm)	R (mm)	F (N)	Resistència flexió (MPa)	Resistència mitjana a flexió (MPa)
6CoCrF	A1	1.76	5.47	3.453	8864	4020.705677	4321±425
	A2	1.5	5.47	3.453	6940	4621.207013	
10CoCrF	B1	1.5	6	3.453	6730	4443.835245	4632±357
	B2	1.6	6	3.453	7792	4407.554591	
	B3	0.65	6	3.453	1080	5043.530753	
6CoM	C1	1.75	4.76	3.453	6447	3015.015649	3172±291
	C2	1.585	4.76	3.453	5048	2993.826873	
	C3	1.735	4.76	3.453	7347	3507.823515	
6CoCrM	D1	1.645	6.47	3.453	7211	3792.679475	3775±406
	D2	1.395	6.47	3.453	4303	3359.495949	
	D3	1.47	6.47	3.453	6055	4171.745027	

Tal i com es veu en l'anterior taula, els valors més grans de resistència a flexió coincideixen amb els metalls durs amb la mida de gra més fina (6CoCrF i 10CoCrF) ja que en general a menor mida de gra millors propietats mecàniques.

4.2.2. Propietats finals després de la corrosió

Un dels mètodes que s'han utilitzat per tal de caracteritzar el dany superficial causat per la corrosió ha sigut el test monotònic. Mitjançant la metodologia ja explicada en l'apartat 3.5.1, s'han obtingut diferents mapes d'imatges on s'aprecien les diferències de càrregues a les quals apareixen esquerdes superficials després d'aplicar una certa càrrega per mostres corroïdes i per mostres sense corroir.

A continuació es mostren diferents figures (**Figura 44,45,46 i 47**) on per cada grau de metall dur es poden observar els resultats del test monotònic:

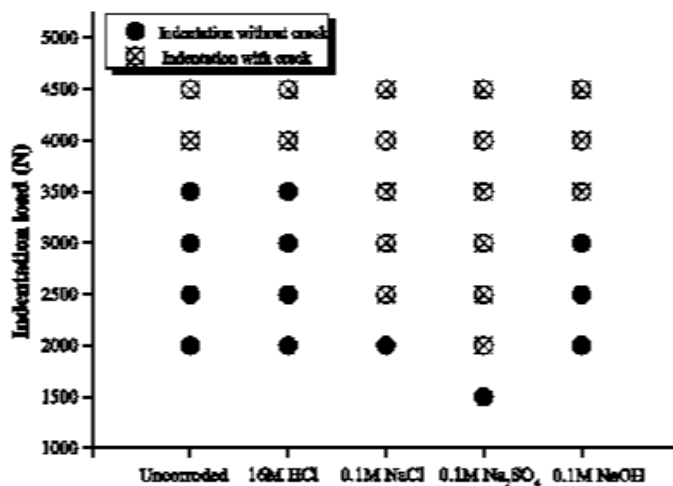


Figura 44: Esquema de l'assaig monotònic per la mostra de **6CoCrF** en diferents medis(d'esquerra a dreta 16M HCl, 0,1M NaCl, 0,1M Na₂SO₄, 0,1M NaOH) utilitzant diferents forces d'indentacions (desde 1500N fins a 4500N). El punt negre indica que per aquesta càrrega en aquest medi en concret no s'han trobat esquerdes en la indentació. Pel contrari, el punt amb una creu ens indica que en aquesta càrrega i en aquest medi en concret s'ha trobat alguna esquerda resultant a la indentació.

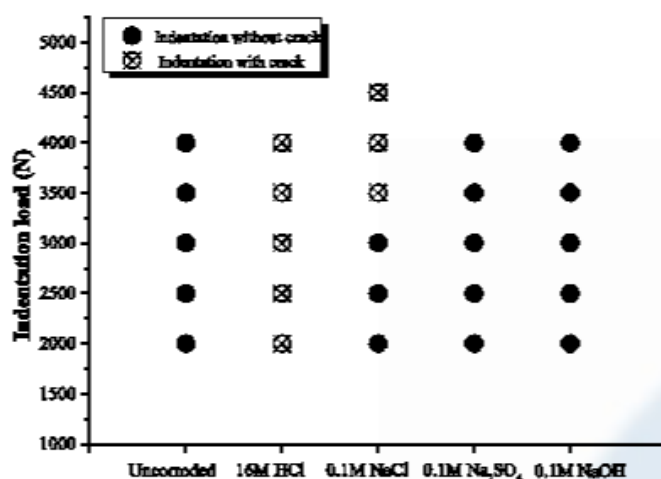


Figura 45: Esquema de l'assaig monotònic per la mostra de **10CoCrF** en diferents medis utilitzant diferents forces d'indentacions. La llegenda utilitzada per analitzar la imatge és la mateixa que s'ha utilitzat en l'anterior figura.

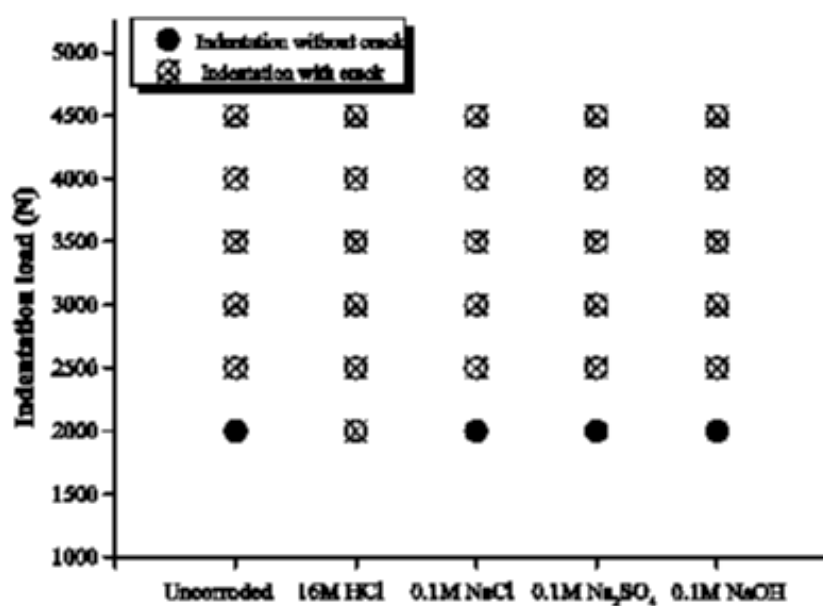


Figura 46: Esquema de l'assaig monotònic per la mostra de **6CoM** en diferents medis utilitzant diferents forces d'indentacions. La llegenda utilitzada per analitzar la imatge és la mateixa que s'ha utilitzat en la Figura 44.

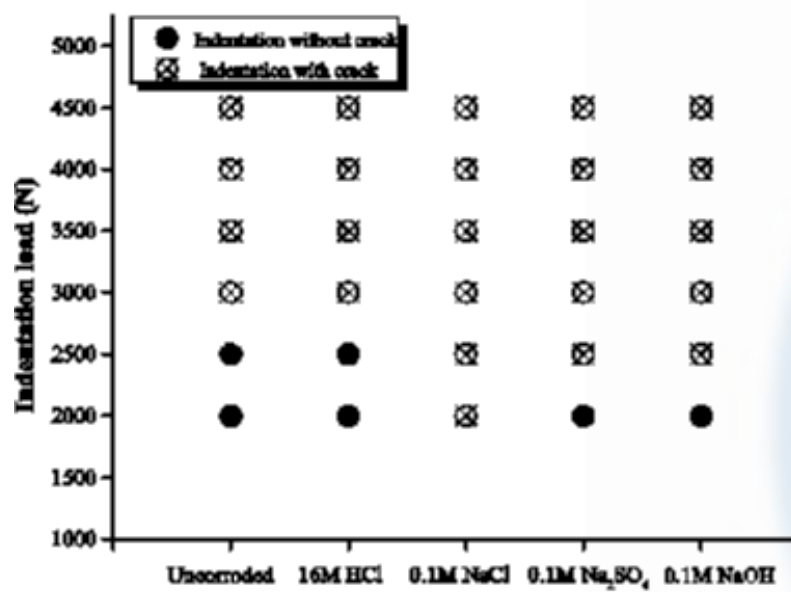


Figura 47: Esquema de l'assaig monotònic per la mostra de **6CoCrM** en diferents medis utilitzant diferents forces d'indentacions. La llegenda utilitzada per analitzar la imatge és la mateixa que s'ha utilitzat en la Figura 44.

Amb aquest resultat s'han pogut veure les diferències severes entre càrregues crítiques en medi àcid. Mentre que la qualitat de 6CoCrF manté el valor de càrrega en aquest medi, la qualitat 10CoCrF es veu sèriament afectada fent que la diferència de càrrega crítica sigui significativament diferent (a 2000N la mostra corroïda ja presenta fractura mentre que sense corroir, a 4000N encara no en presenta). Aquesta diferència de valors venen degudes a diferències entre concentracions de lligant. El grau amb més lligand es veu més afectat per la corrosió fent per tant que presenti menys resistència a la fractura al aplicar-li càrregues uniaxials.

Si comparem els graus amb mida de gra mitjana en medi àcid s'han observat que el grau 6CoCrM comparat amb el grau 6CoM, presenta millor resistència a la fractura en medi àcid gràcies a l'adició de crom (el grau 6CoM presenta esquerdes a 2000N mentre que el grau 6CoCrM presenta esquerdes a 3000N).

Pel que fa medis bàsics, el comportament de tots els graus són força similars. Per últim, en medis neutres trobem una millora de la resistència al compost amb més percentatge de lligant respecte als altres.

Un dels altres mètodes que s'ha utilitzat en aquest projecte han sigut les nanoindentacions. Mitjançant la metodologia ja explicada en l'apartat 3.5.2, s'han realitzat diverses mesures a dos graus diferents de metall dur (6CoM i 6CoCrM) per tal de saber la variació de la duresa superficial i del mòdul elàstic en aquestes mostres abans i després de la corrosió en HCl. Els resultats obtinguts s'han agrupat en la següent taula (**Taula 9**):

Taula 9: Valors de duresa i mòdul elàstic obtingut mitjançant nanoindentacion després de la corrosió amb HCl.

Mostra	Duresa (GPa)	Mòdul Elàstic (GPa)
6CoM	15.05±1.14	465 ± 17
6CoCrM	15.82±0.41	497 ± 14

Els valors, comparats amb els que s'han trobat a la referència [46] concorden dins els valors possibles. Significativament, observant les dureses calculades amb les de la taula 6, son similars o menors. Això es degut a que la duresa l'aporta el compost ceràmic que no es veu afectat per la corrosió en medis àcids. També els valors poden ser poc precisos ja que al realitzar nanoindentacions, algunes d'elles s'han pogut realitzar en la part metàl·lica o en la part ceràmica únicament. Per millorar aquest resultats, caldria realitzar més matrius de nanoindentacions (nanoindentació massiva) al llarg de tota la mostra de cara a homogeneïtzar resultats [46].

Comparativament, els valors de mòdul elàstic i de dureses s'adjunten en les següents figures (**Figura 48,49**):

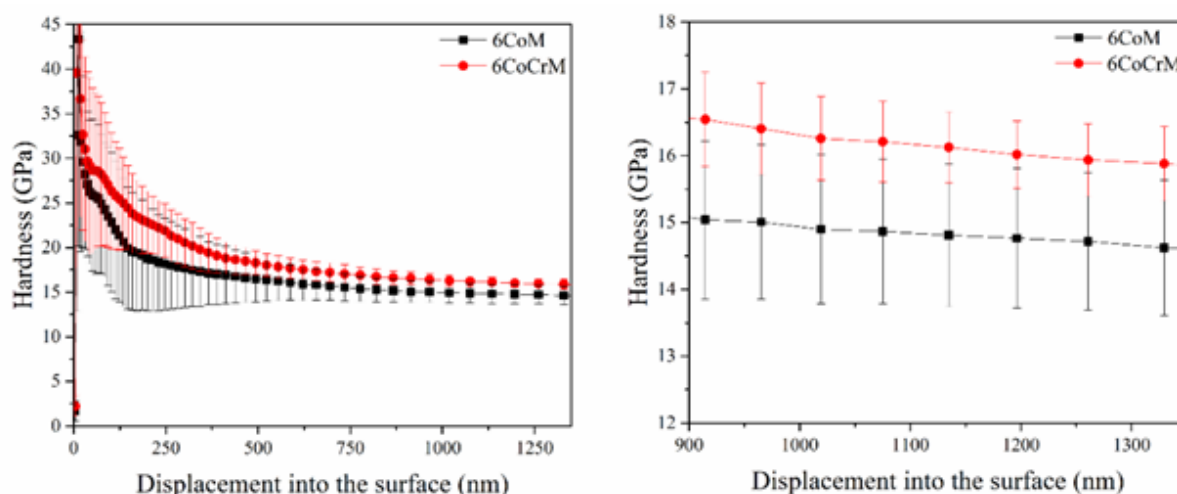


Figura 48: A l'esquerra, gràfic de la duresa en funció del desplaçament pels graus de metall dur estudiats. A la dreta magnificació del gràfic per apreciar millor la diferència entre valors.

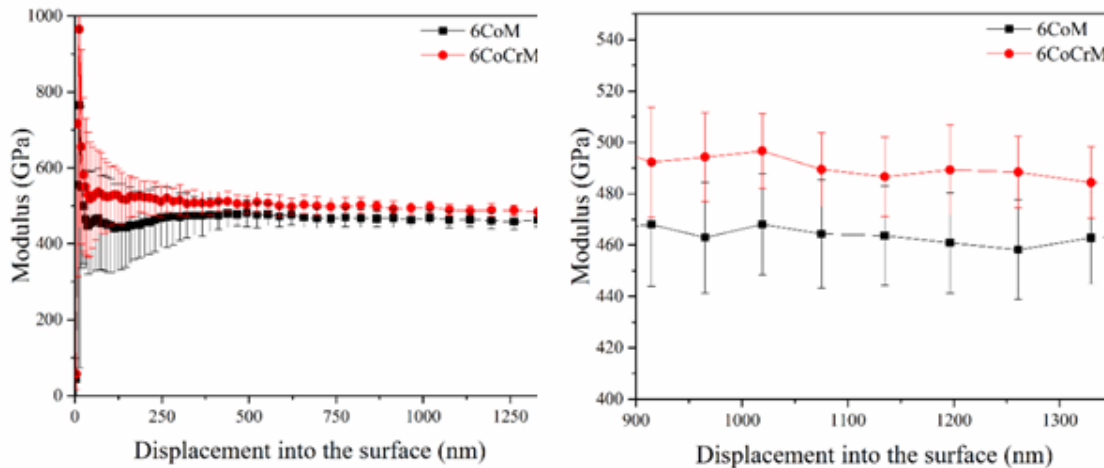


Figura 49: A l'esquerra, gràfic del mòdul elàstic en funció del desplaçament pels graus de metall dur estudiats. A la dreta magnificació del gràfic per apreciar millor la diferència entre valors.

Tal i com s'ha pogut observar en les figures anteriors, el grau 6CoCrM presenta, en comparació amb el 6CoM, millors propietats mecàniques generals després de la corrosió ja que una disminució més forta del mòdul elàstic comporta també un pitjor comportament a corrosió ja que part del lligant s'ha dissolt. Resultant d'això també, se'n deriva la duresa on es pot observar que per aquest grau també els valors són majors.

Aquest assaig mecànic corrobora que gracies a l'adició de crom, com que aquest millora la resistència a la corrosió del compost, millora també les propietats mecàniques finals de la mostra ja que aquesta no s'ha vist tant afectada pel fenomen de la corrosió com en d'altres mostres on sense aquest crom, les propietats mecàniques finals són menors.

Per últim, s'ha realitzat espectrometria per Raman confocal de cara a determinar els compostos formats en la superfície dels diferents metalls durs després dels assajos d'immersió en tots els medis. Seguint la metodologia explicada en l'apartat 3.5.3, els resultats obtinguts s'han presentat en les següents figures (**Figura 50,51,52 i 53**):

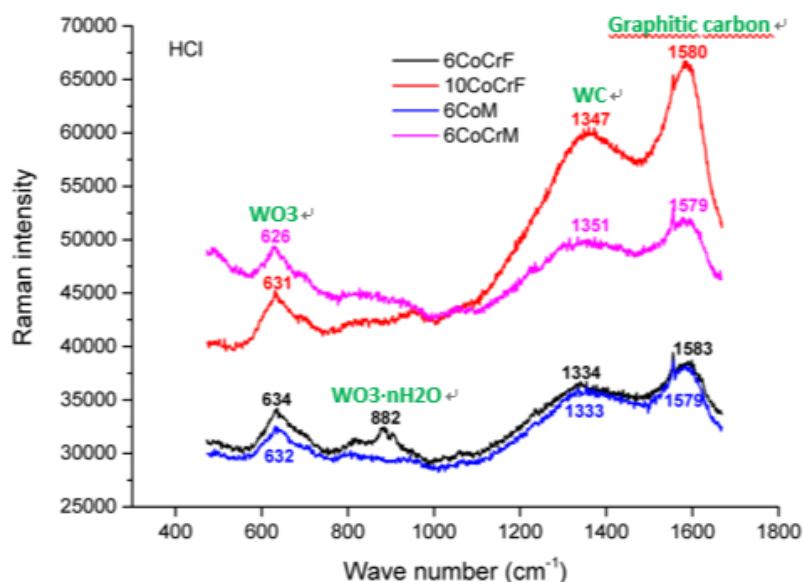


Figura 50: Mapa de Raman confocal de les diferents mostres de metall dur després de la corrosió amb HCl. Marcats en verd, els diferents pics d'intensitat i l'element al qual representa cadascuna d'aquestes longituds d'ona [44,45].

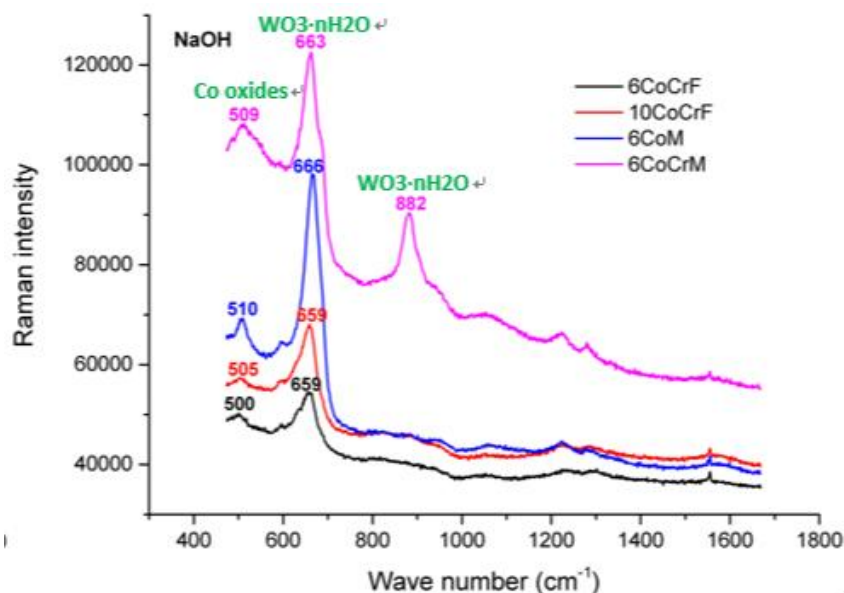


Figura 51: Mapa de Raman confocal de les diferents mostres de metall dur després de la corrosió amb NaOH. Marcats en verd, els diferents pics d'intensitat i l'element al qual representa cadascuna d'aquestes longituds d'ona [44,45].

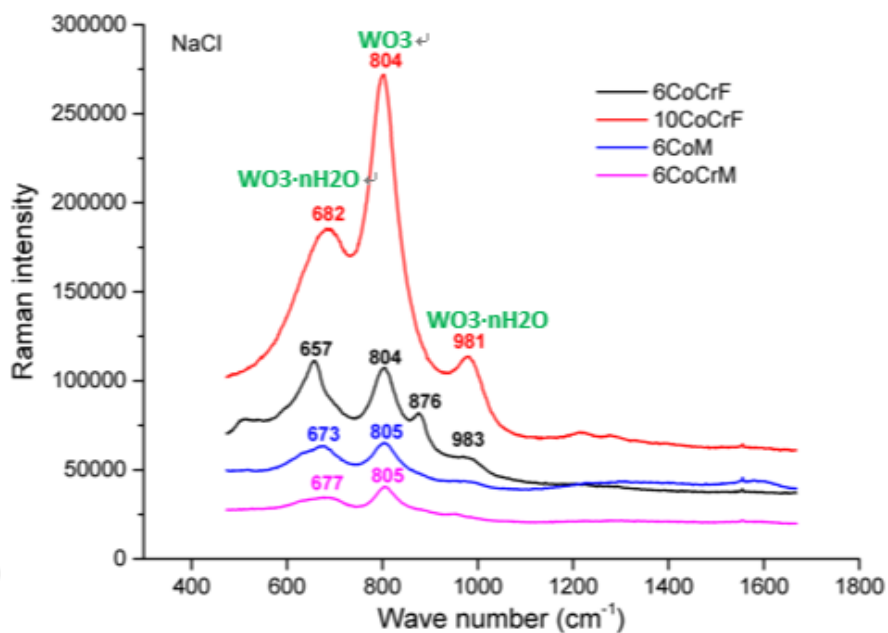


Figura 52: Mapa de Raman confocal de les diferents mostres de metall dur després de la corrosió amb NaCl. Marcats en verd, els diferents pics d'intensitat i l'element al qual representa cadascuna d'aquestes longituds d'ona [44,45].

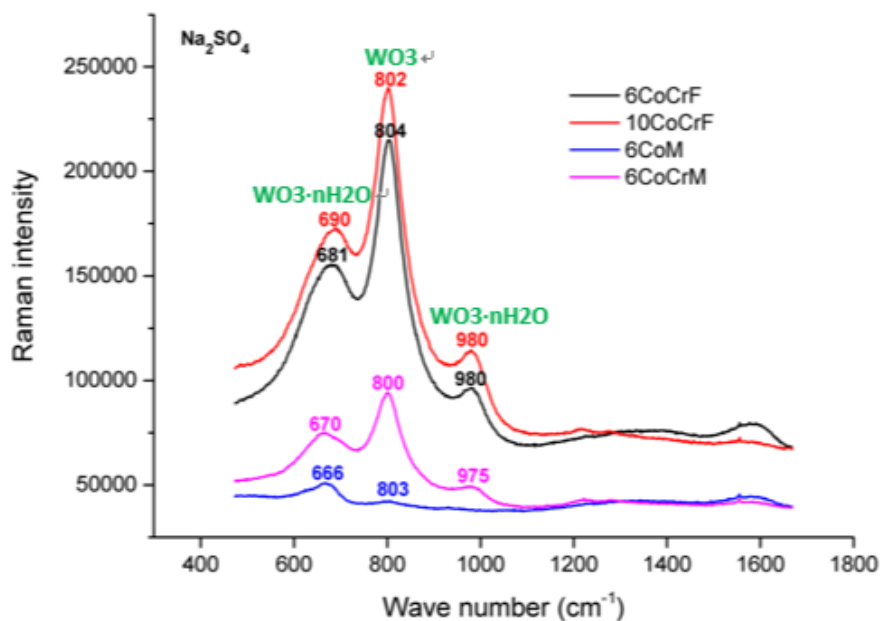


Figura 53: Mapa de Raman confocal de les diferents mostres de metall dur després de la corrosió amb Na_2SO_4 . Marcats en verd, els diferents pics d'intensitat i l'element al qual representa cadascuna d'aquestes longituds d'ona [44,45].

Com s'ha pogut observar en les anteriors figures, els compostos que trobem en la superfície després de corroir les mostres són òxids de cobalt i òxids de tungstè (WO_3 i $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Cal destacar que els pics dels diferents òxids canvien la seva proporció en funció del medi en el que s'ha corroït el material.

5. Conclusions

En aquest Projecte Final de Carrera s'ha avaluat la influència del pH i de la microestructura en el comportament a corrosió de diferents carburs cementats (WC-Co i WC-Co-Cr) i s'ha estudiat l'efecte del dany induït per corrosió en les seves propietats mecàniques així com una caracterització dels productes formats per aquest fenomen. S'han utilitzat per realitzar els assajos de corrosió per immersió en quatre medis amb diferents pH (àcid, neutre i bàsic) quatre graus de metall dur amb diferent percentatge, composició de lligant i mida de gra (6CoCrF, 10CoCrF, 6CoM i 6CoCrM). A continuació es recullen els resultats més destacats:

- El pH influeix directament en el comportament dels carburs cementats davant la corrosió per immersió ja que s'ha pogut observar que en medis àcids la corrosió és molt més severa que en medis neutres o bàsics, sent el medi àcid on s'ha produït la major pèrdua de pes de totes les mostres i el medi on la velocitat de corrosió ha sigut la més alta independentment de la microestructura, la composició química i el percentatge de lligant, avaluant així totes les propietats alhora per totes les mostres.
- La microestructura també es un paràmetre que influeix en el comportament dels carburs cementats davant la corrosió per immersió en les dissolucions estudiades en aquest projecte. S'han determinat velocitats de corrosió lleugerament més altes en els compostos amb més percentatge de lligant (degut a que és la fase que es veu més afectada per la corrosió) i velocitats de corrosió lleugerament més baixes en els compostos amb mida de gra fina en comparació amb els de mida mitjana associat a una limitació de la difusió del cobalt a través de la superfície.
- L'addició de petites quantitats de crom al lligant afecten molt positivament a la resistència a la corrosió de tots el compostos, fent que a tots els medis assajats els carburs cementats amb crom presentin velocitats de corrosió significativament més petites que carburs cementats sense aquest element.
- En general, el carbur cementat que millor ha suportat la corrosió en tots els medis ha estat el grau 6CoCrF ja que, seguint els resultats explicats en els punts anteriors, té una combinació clau d'elements com un percentatge baix de lligant (6% en comparació al 10% d'altres compostos), té presència de crom en la fase lligant i una mida de gra fina (més petita en comparació amb el grau mig "M" d'altres carburs cementats). El carbur cementat que ha donat pitjors resultats ha sigut el 6CoM (ja que no presenta crom al lligant i té una mida de gra mitjana i més gran en comparació amb altres graus estudiats durant el projecte).

- La corrosió afecta a les propietats mecàniques dels carburs cementats ja que aquestes depenen de la microestructura que es veu degradada a causa de l'efecte de la corrosió. Les petjades obtingudes mitjançant assaigs monotònics posen de manifest que en medi àcid el dany introduït per corrosió és més gran que en medi neutre o bàsic. En aquest sentit, les càrregues crítiques que provoquen l'aparició d'esquerdes són inferiors si es compara amb les mostres sense corroir.
- Els resultats obtinguts mitjançant nanoindentacions, indiquen que a partir d'aquesta tècnica és possible avaluar l'efecte de la dany introduït per corrosió en funció de la influència de la composició química del lligand. Concretament, els valors en el mòdul de Young i la duresa són superiors en el cas de la qualitat de carbur cementat amb presència de crom en el lligand.
- L'anàlisi de les diferents superfícies de les mostres mitjançant espectroscòpia de Raman un cop han estat corroïdes en els diferents medis utilitzats revela l'aparició de diferents compostos com ara òxids de cobalt i òxids de tungstè que s'acumulen a la superfície de la mostra i al cap del temps acaben passant a la dissolució.

6. Anàlisi de l'impacte ambiental

Pel que fa l'impacte ambiental, s'ha de remarcar que tota la investigació portada a terme durant la realització d'aquest projecte genera uns certs residus i un efecte ambiental que cal tenir-los en compte.

S'han de considerar diversos residus durant la preparació de mostres, com una gran utilització d'aigua i de lubricants com a refrigerants durant el procés de desbast i el procés de polit. També la gestió de productes de suport com ara la baquelita, o diversos articles consumits durant aquestes etapes com ara guants o paper per netejar les mostres que han estat correctament reciclats.

També cal tenir en compte que durant el projecte, s'han realitzat diverses dissolucions ja siguin de pH àcid (HCl) , bàsic (NaOH) o sals amb un pH neutre. Totes aquestes dissolucions s'han anat renovant diàriament durant els assajos de corrosió per immersió. Per tant, tot aquests residus han estat emmagatzemats en recipients especials i posteriorment reciclats per tal de tenir un impacte ambiental mínim.

S'ha de considerar també tot el consum energètic utilitzat en les diferents màquines com la polidora automàtica, l'agitador magnètic que ha estat operatiu grans períodes de temps durant els assajos per immersió, tots els aparells de microscòpia, el nanoindentador, equipament de caracterització de propietats mecàniques etc.

En definitiva, totes les activitats d'aquesta investigació s'han dut a terme amb una adequada gestió tant de residus sòlids com líquids i energètics. Totes elles també emmarcades dins de les polítiques ambientals de la Unió Europea.

7. Pressupost i/o Anàlisi Econòmica

El cost total del projecte el trobem recollit en les següents taules, diferenciat entre el cost del material i dels reactius (**Taula 10**), el cost de la maquinaria (**Taula 11**) i el cost del personal involucrat en el projecte (**Taula 12**). Finalment s'han agrupat tots els costos ja comentats anteriorment en una taula resum (**Taula 13**).

7.1. Cost del material i reactius

Taula 10: Cost dels materials i reactius utilitzats en el projecte.

Material	Quantitat (u)	Preu unitari (€/u)	Cost (€)
Baquelita <i>Blak-B</i>	0,35 kg	200€/kg	70
Aigua	20L	1€/L	20
Lubricant	0,5L	40€/L	20
Pasta de diamant	0,5L	300€/L	150
Discos de polir	3	100	300
Discos d'esmeril	4	200	800
Reactius(sals, àcids i bases)	4	50	200
Recipients immersió	5	40	200
Vasos de precipitats	3	5	15

Subtotal: 1775€

7.2. Cost de la maquinaria

Taula 11: Cost dels diferents equips utilitzats en el projecte.

Material	Quantitat (h)	Preu unitari (€/h)	Cost (€)
Serra de diamant	20	30	600
Embotidora	5	8	40
Polidora automàtica	50	20	1.000
Microscopi òptic	10	20	200
Agitador	2 u.	200€/u	400
Potenciostat	10	65	650
SEM	20	150	3.000
Raman Confocal	3	30	90
Màquina d'assaig flexió	15	25	375
Duròmetre	10	25	250
Nanoindentador	10	60	600
Màquina de fatiga	15	25	375
Subtotal:			7.580€

7.3. Cost del personal involucrat

Taula 12: Cost del diferent personal involucrat en el projecte.

Personal	Quantitat (h)	Preu unitari (€/h)	Cost (€)
Projectista	800	10	8000
Doctorant	250	30	7.500

Professor	25	60	1.500
Tècnic de laboratori	10	25	250
Subtotal:			17.250€

7.4. Cost total

En aquesta taula resum s'han tingut en compte els costos aproximats referits al subministrament electrònic, l'estància a la UPC i l'ús dels seus laboratoris (*Overhead UPC*) com un 15% del subtotal del projecte.

Taula 13: Cost total del projecte.

Concepte	Cost (€)
Material i reactius	1775
Maquinària	7580
Personal	17.250
<i>Overhead UPC (15%)</i>	4180
Cost total	30.785€

Bibliografia

- [1] EXNER, H.E. *Physical and chemical nature of cemented carbides*. International Metals Reviews, vol. 24, 1979, pp. 149-173.
- [2] DAVIS, J.R. *Tool Materials: Cemented Carbides*. ASM Specialty Handbook, ASM International, Materials Park, USA: 1998, pp. 36-58.
- [3] Degradation and Surface Engineering, *Independent research metallurgical factors influencing adhesion wear*. Visitat 21/04/2018. Disponible: <https://b0039761.wordpress.com/independent-research/metallurgical-factors-influencing-adhesion-wear/>
- [4] SANDVIK HARD MATERIALS. *Comprender el metal duro*.
- [5] ROEBUCK, B., ALMOND, E.A. *Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals*. International Materials Reviews, vol. 33, 1988, pp. 90-110.
- [6] COUREAUX D. *Comportamiento mecánico de carburos cementados WC-C. Tesis Doctoral UPC (2012)*
- [7] Upadhyaya, Gopal S. 1998. *Cemented Tungsten Carbides*. Edited by Indian Institute of Tehcnology. Westwood, New Jersey: Noyes publications.
- [8] SandVik Hard Materials. n.d.
<http://www.allaboutcementedcarbide.com>. (accessed April 10, 2016)
- [9] Mehrotra, P. n.d. "Powder Processing and Green Shaping." In *Comprehensive Hard Materials*. Volume 1., edited by Vinod K. Sarin, Daniele Mari, Lluís Llanes, and Nebel Christoph E., 213–35. Boston: Elsevier Ltd.
- [10] DAVIS, J.R. *Tool Materials: Selection of Tool Materials for Structural Applications*. ASM Specialty Handbook, ASM International, Materials Park, USA: 1998, pp. 283-290.
- [11] PUGSLEY, V.A., KORN, G., LUYCKX, S. *The influence of a corrosive wood-cutting environment on the mechanical properties of hardmetal tools*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 19, 2001, pp. 311-318.
- [12] PUGSLEY, V.A., SOCKEL, H.G. *Corrosion fatigue of cemented carbide cutting tool materials*. Materials Sciende and Engineering A, vol. 366, 2004, pp. 87-95.
- [13] TRACEY, V.A. *Nickel in hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 11, 1992, pp. 137-149.

- [14] KALISH, H.S. *ASM Handbook. Volume 13. Corrosion: Corrosion of Cemented Carbides*. ASM International, USA: 1992, pp. 2250-2292.
- [15] SACKS, N. *The wear and corrosive-wear response of tungsten carbide-cobalt hardmetals under woodcutting and three body abrasion conditions*. Tesis Doctoral, Erlangen, University of Erlangen-Nürnberg, 2002, pp. 28-32.
- [16] Pourbaix, M.: "Lecciones de corrosión electroquímica, tercera edición", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, 1987.
- [17] "ASM Handbook, vol. 13: Corrosion, ninth edition.", Ed. ASM International, 1996, pág. 24.
- [18] SUTTHIRUANGWONG, S., MORI, G. *Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 21, 2003, pp. 135-145.
- [19] VOORHIES, J.D. *Electrochemical and chemical corrosion of tungsten carbide (WC)*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 119 (2), 1972, pp. 219-222.
- [20] GHANDEHARI, M.H. *Anodic behavior of cemented WC-6% Co alloy in phosphoric acid solutions*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 127 (10), 1980, pp. 2144-2147.
- [21] SUTTHIRUANGWONG, S., MORI, G. *Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 21, 2003, pp. 135-145.
- [22] HUMAN, A.M., EXNER, H.E. *Electrochemical behavior of tungsten carbide hard metals*. Material Science and Engineering A, vol. 209, 1996, pp. 180-191.
- [23] TOMLINSON, W.J., LINZELL, C.R. *Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders*. Journal of Materials Science, vol. 23, 1988, pp. 914-918.
- [24] TOMLINSON, W.J., AYERST, N.J. *Anodic polarization and corrosion of WC-Co hardmetals containing small amounts of Cr₃C₂ and/or VC*. Journal of Materials Science, vol. 24, 1989, pp. 2348-2352.
- [25] HUMAN, A.M., EXNER, H.E. *The relationship between electrochemical behavior and in-service corrosion of WC based cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 15, 1997, pp. 65-71.

- [26] SUTTHIRUANGWONG, S., MORI, G., KÖSTERS, R. *Passivity and pseudopassivity of cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 23, 2005, pp. 129-136.
- [27] WENTZEL, E.J., ALLEN, C. *The erosion-corrosion resistance of tungsten-carbide hard metals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 15, 1997, pp. 81-87.
- [28] PUGSLEY, V.A., KORN, G., LUYCKX, S. *The influence of a corrosive wood-cutting environment on the mechanical properties of hardmetal tools*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 19, 2001, pp. 311-318.
- [29] S. Swapp, "Integrating Research and Education-moving research into geoscience courses-SEM," UPC University, Barcelona2012.
- [30] F. Javier Gil Mur and J. M. Planella, "Metalografía," Ed UPC, Barcelona2005.
- [31] "Metallographic Determination of Microstructure. Part 2: Measurement of WC Grain Size," in ISO 4499-2: 2008, Hardmetals, ed Geneva, 2008.
- [32] L. Malet, C. W. Sinclair, P. Jacques, and S. Godet, "Grain Scale Analysis of Variant Selection during the Gamma-Epsilon-Alpha' Phase Transformation in Austenitic Steels," Solid State Phenomena, vol. 172-174, pp. 84-89, June 2011 2011.
- [33] E. L. Tobolski, "Macroindentation Hardness Testing," in Mechanical Testing and Evaluation (ASM International). vol. 8, ed ASM Handbook: ASM International, 2000, pp. 203-220.
- [34] Ensayo de dureza Vickers. <http://matensayos.webcindario.com/ensayos/vickers.htm> visitat el 29/04/18.
- [35] D. K. Shetty, et al. Journal of Materials Science, Vol. 20 (1985) pp.1873-1882.
- [36] Y. Torres, et al. Materials and Design, Vol. 55 (2014), pp.851–856.
- [37] T.Fett, G. Rizzi, M. Esfehanian, and R. Oberacker, "Simple Expressions for the Evaluation of Stresses in Sphere-Loaded Disks Under Biaxial Flexure" Journal of Testing and Evaluation, Vol 36, No.3
- [38] J.M. Tarragó, G. Fargas, L. Isern, S.Dorvlo, E.Tarres, C.M. Müller, E. Jiménez-Piqué, L. Llanes, "Microstructural influence on tolerance to corrosion-induced damage in hardmetals" Materials and Design Vol. 111 (2016) pp. 36-43
- [39] HUMAN A.M., EXNER H.M. *Mater. Sci. Eng.*, A209 (1996) 180
- [40] B. Mesa, "SPHERICAL AND ROUNDED CONE NANO INDENTERS " Micro Star Technologies Inc.

- [41] J. J. Roa, X. G. Capdevila, and M. Segarra, "Mechanical Characterization at Nanometric Scale of Ceramic Superconductor Composites," in *Nanotechnology: Nanofabrication, Patterning and Self Assembly*, C. J. Dixon and O. W. Curtines, Eds., ed: Nova Science Publishers, 2010, pp. 151-236.
- [42] J. J. Roa, X. Capdevila, M. Martínez, F. Espiell, and M. Segarra, "Nanohardness and Young's modulus of YBCO samples textured by the Bridgman technique," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 385701, 2007.
- [43] Raman Spectroscopy <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html> (visitat 15/05/18).
- [44] C. N. Machio, et al. *ISRN Corrosion*, 2013.
- [45] J. H. Potgieter, et al. *International Journal of Electrochemistry*, 2014.
- [46] J.J. Roa , E. Jimenez-Pique, C. Verge, J.M. Tarragó, A. Mateo, J. Fair, L. Llanes "Intrinsic hardness of constitutive phases in WC–Co composites: Nanoindentation testing, statistical analysis, WC crystal orientation effects and flow stress for the constrained metallic binder" *Journal of the European Ceramic Society* 35 ,2015, 3419–3425.

Annex I



Ficha de Datos de Seguridad Según Reglamento (UE) 830/2015

1020 Ácido Clorhídrico 37%

1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificador del producto

Denominación:

Ácido Clorhídrico 37%

Sinónimo:

Ácido Hidroclórico, Ácido Muriático

Nº de Registro REACH: 01-2119484862-27-XXXX

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos: para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad:

PANREAC QUIMICA S.L.U.

C/Garraf 2

Polígono Pla de la Bruguera

E-08211 Castellar del Vallès

(Barcelona) España

Tel. (+34) 937 489 400

e-mail: product.safety@panreac.com

1.4 Teléfono de emergencia:

Tel 24h Panreac Química S.L.U. +(34)937 489 499

Tel Centro de información toxicológica del INTCF +(34)91 562 04 20

2. Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla.

Corr. met. 1
Corr. cut. 1B
STOT única 3

2.2 Elementos de la etiqueta:

Pictogramas de peligrosidad



Palabra de advertencia

Peligro

Indicaciones de peligro

H290 Puede ser corrosivo para los metales.
H335 Puede irritar las vías respiratorias.
H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

Consejos de prudencia

P234 Conservar únicamente en el recipiente original.
P390 Absorber el vertido para que no dañe otros materiales.
P406 Almacenar en un recipiente resistente a la corrosión / con revestimiento interior resistente.
P264 Lavarse...concienzadamente tras la manipulación.
P280 Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.
P302+P352 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

2.3 Otros peligros:

No existen más datos relevantes disponibles.



Ficha de Datos de Seguridad
Según Directiva 2001/58/CE

Panreac

121659 Sodio Cloruro PA

<p>1. Identificación de la sustancia/preparado y de la sociedad o empresa</p> <p>1.1 Identificación de la sustancia o del preparado Denominación: Sodio Cloruro</p> <p>1.2 Uso de la sustancia o preparado: Para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.</p> <p>1.3 Identificación de la sociedad o empresa: PANREAC QUIMICA, S.A.U. C/Garraf, 2 E-08211 Castellar del Vallès (Barcelona) España Tel. (+34) 937 489 400 Urgencias: Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE) Tel. (+34) 937 489 499</p>
<p>2 Composición/Información de los componentes</p> <p>Denominación: Sodio Cloruro Fórmula: NaCl M.=58,44 CAS [7647-14-5] Número CE (EINECS): 231-598-3</p>
<p>3. Identificación de los peligros</p> <p>Sustancia no peligrosa según Directiva 67/548/CEE.</p>



Ficha de Datos de Seguridad
Según Reglamento (UE) 830/2015

1694 Sodio Hidróxido 0,1 mol/l *(0,1N)

1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificador del producto

Denominación:

Sodio Hidróxido 0,1 mol/l *(0,1N)

Sinónimo:

Lejía de Sosa

Nº de Registro REACH: No hay disponible un número de registro para esta sustancia, ya que la sustancia o su uso están exentos del registro; según el Artículo 2 de la normativa REACH (CE) nº 1097/2006, el tonelaje anual no requiere registro, dicho registro está previsto para una fecha posterior o se trata de una mezcla.

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos: para usos de laboratorio, análisis, investigación y mínima fina

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad:

PANREAC QUIMICA S.L.U.

C/Garraf 2

Polígono Pla de la Bruguera

E-08211 Castellar del Vallès

(Barcelona) España

Tel. (+34) 937 489 400

e-mail: product.safety@panreac.com

1.4 Teléfono de emergencia:

Tel 24h Panreac Química S.L.U. +(34)937 489 499

Tel Centro de información toxicológica del INTCF +(34)91 562 04 20

3. Composició/informació sobre los componentes

3.1 Sustancias

Solución acuosa

Denominación: Sodio Hidróxido 0,1 mol/l *(0,1N)

Fórmula: NaOH M.= 40,00 CAS [1310-73-2]

Número CE (EINECS): 215-185-5

3.2 Mezclas

0001: Sodio Hidróxido lentesjas

Fórmula: NaOH M.= 40,00 CAS [1310-73-2]

Número CE (EINECS): 215-185-5

Número de índice CE: 011-002-00-6

Nº de Registro REACH: 01-2119457892-27-XXXX

Contenido: $\geq 0,1 \%$ $\leq 1 \%$

Corr. cut. 1A

Corr. met. 1

Pictogramas de peligrosidad



Palabra de advertencia

Peligro

Indicaciones de peligro

H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

H290 Puede ser corrosivo para los metales.



5709 Sodio Sulfato anhidro, *polvo

1. Identificación de la sustancia/preparado y de la sociedad o empresa

1.1 Identificación de la sustancia o del preparado

Denominación:

Sodio Sulfato anhidro, *polvo

Sinónimo:

Nº de Registro REACH: No hay disponible un número de registro para esta sustancia, ya que la sustancia o su uso están exentos del registro; según el Artículo 2 de la normativa REACH (CE) nº 1097/2006, el tonelaje anual no requiere registro, dicho registro está previsto para una fecha posterior o se trata de una mezcla.

1.2 Uso de la sustancia o preparado:

Usos: para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

1.3 Identificación de la sociedad o empresa:

PANREAC QUIMICA S.L.U.

C/Garraf 2

Polígono Pla de la Bruguera

E-08211 Castellar del Vallès

(Barcelona) España

Tel. (+34) 937 489 400

e-mail: product.safety@panreac.com

1.4 Teléfono de emergencia:

Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE)

Tel.: (+34) 937 489 499

2. Identificación de los peligros

Clasificación de la sustancia o de la mezcla.

■ ■ ■

Sustancia no peligrosa según Reglamento (CE) 1272/2008.

Sustancia no peligrosa según Clasificación (67/548/CEE o 1999/45/CE).

3. Composición/Información de los componentes

Denominación: Sodio Sulfato anhidro, *polvo

Fórmula: Na_2SO_4 M.= 142,04 CAS [7757-82-6]

Número CE (EINECS): 231-820-9